



# ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Rozprawa doktoratu wdrożeniowego

Badania wpływu wybranych dodatków organicznych  
na właściwości wieloskładnikowych granulatów  
nawozowych

mgr inż. Andrzej Ściążko  
Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA


Promotor

dr hab. inż. Krzysztof Lubkowski

Promotor pomocniczy  
GA ZCh „Police” SA

dr inż. Dariusz Dojss

Szczecin 2022 r.



Mamie

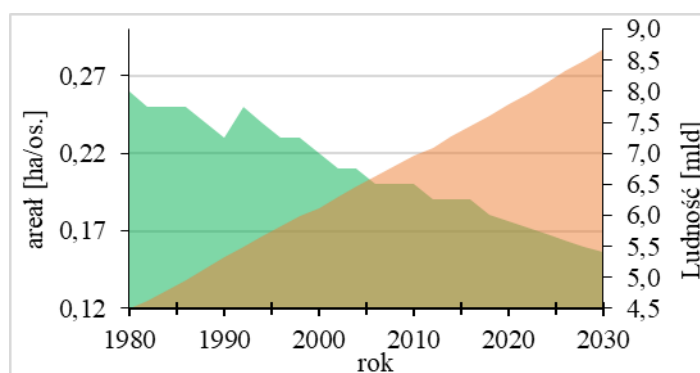
## SPIS TREŚCI

Wstęp.....	4
1. Charakterystyka i klasyfikacja nawozów.....	7
2. Funkcje makro- i mikroelementów.....	12
2.1. Makroelementy pierwszorzędowe.....	13
2.2. Makroelementy drugorzędowe.....	16
2.3. Mikroelementy.....	20
3. Materiały organiczne wykorzystywane w nawozach organiczno-mineralnych.....	24
4. Technologie produkcji nawozów granulowanych.....	29
4.1. Podstawy fizykochemiczne procesu granulacji.....	30
4.2. Granulatory stosowane w produkcji nawozów mineralnych.....	32
4.2.1. Granulacja mechaniczna w granulatorze mieszarkowym.....	33
4.2.2. Granulacja mechaniczna w granulatorze bębnowym.....	37
4.2.3. Granulacja mechaniczna w granulatorze talerzowym.....	39
4.2.4. Granulacja mechaniczna metodą kompaktowania.....	39
4.2.5. Granulacja fluidalna.....	40
4.2.6. Granulacja wieżowa.....	40
5. Rynek nawozowy.....	41
5.1. Światowy rynek nawozowy.....	41
5.2. Rynek nawozów NPK w Europie.....	41
5.3. Rynek nawozowy w Polsce.....	45
6. Cel pracy.....	54
7. Opis eksperymentu.....	56
7.1. Materiały badawcze.....	56
7.2. Preparatyka laboratoryjna.....	56
7.3. Preparatyka w skali półtechnicznej.....	60
7.4. Badania wazonowe.....	62
7.5. Metody analityczne.....	64
7.5.1. Oznaczanie zawartości azotu amonowego, fosforanów, potasu i magnezu w materiale nawozowym metodą ekstrakcyjną.....	64
7.5.2. Oznaczanie azotu organicznego.....	66
7.5.3. Oznaczanie azotu amonowego metodą Kjeldahla.....	66
7.5.4. Oznaczanie azotu ogólnego metodą Kjeldahla.....	67
7.5.5. Oznaczanie zawartości siarki rozpuszczalnej w wodzie.....	68
7.5.6. Analiza granulometryczna.....	69

7.5.7. Oznaczanie wartości pH.....	69
7.5.8. Pomiar wytrzymałości dynamicznej.....	69
7.5.9. Pomiar wytrzymałości statycznej.....	70
7.5.10. Pomiar zawartości wody.....	70
7.5.11. Oznaczanie zawartości Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, As, Pb.....	71
7.5.12. Oznaczanie zawartości węgla całkowitego.....	71
7.5.13. Oznaczanie zawartości węgla organicznego.....	72
7.5.14. Oznaczanie wartości pH gleby.....	72
7.5.15. Oznaczanie składników mineralnych i metali ciężkich w glebie.....	72
7.5.16. Oznaczanie składników mineralnych i metali ciężkich w materiale roślinnym	73
7.5.17. Pomiary fizjologiczne i biometryczne roślin.....	73
7.5.18. Badania mikrobiologiczne.....	73
8. Wyniki i dyskusja.....	75
8.1. Wpływ dodatków organicznych na przebieg procesu granulacji laboratoryjnej....	75
8.2. Wpływ dodatków organicznych na przebieg procesu granulacji w skali półtechnicznej.....	96
8.3. Analiza testów wazonowych.....	103
8.4. Ocena mikrobiologiczna.....	113
9. Wnioski.....	115
Literatura.....	116
Streszczenie.....	123
Summary.....	124
Wykaz publikacji.....	125
Podziękowania.....	126
Curriculum Vitae.....	127

## Wstęp

Przed współczesnym światem stoi wiele wyzwań, a większość z nich wiąże się z globalnym zaludnieniem i tempem przyrostu naturalnego. Według danych Banku Światowego wielkość populacji ludzkiej w roku 2020 wyniosła 7 752 841 [1], co oznacza podwojenie ludności świata w ciągu ostatnich 50 lat. Wraz z rozwojem cywilizacyjnym tempo przyrostu naturalnego osiągnęło w latach sześćdziesiątych XX wieku najwyższy poziom wynoszący 2,2% [2]. Od tego momentu obserwuje się spadek przyrostu naturalnego, który obecnie wynosi około 1% [3]. Przewiduje się, iż liczba ludności na świecie wzrośnie do 8 mld w 2025, 9 mld w 2043 i 10 mld w roku 2056, a po osiągnięciu tej liczebności pozostanie na stałym poziomie, jeśli nie wystąpią inne czynniki demograficzne [1]. Fundamentalnym problemem zarówno w skali globalnej, jak również regionalnej stało się więc wyżywienie ludzi oraz dostęp do arealów rolnych. Na początku XXI wieku oszacowano [4], iż na całym globie znajdowała się wystarczająca powierzchnia arealów rolnych przypadająca na wszystkich mieszkańców (0,18 ha/os.) i dająca możliwość wytworzenia wystarczającej ilości żywności, aby zaspokoić całą populację. Wraz z dalszym przyrostem ludności wielkość powierzchni użytków rolnych przypadająca na osobę zaczęła na tyle spadać (Rys. 1), iż obecnie dostrzega się znaczne zagrożenie wynikające z braku dostępności wystarczającej powierzchni rolnej do wyżywienia całej światowej populacji [1, 2].



Rys. 1. Powierzchnia dostępnych światowych arealów rolnych względem przyrostu naturalnego ludzkości.

Rosnące wraz populacją zapotrzebowanie na żywność wymusza wzrost produkcji rolnej, co najczęściej wiąże się ze zwiększaniem powierzchni arealów rolnych, jednak często przy znacznych kosztach środowiskowych, jak np. w przypadku wypalania i wycinania lasów równikowych [5]. Szczególnie istotnym elementem odgrywającym rolę w zaspokojeniu zapotrzebowania na żywność jest więc poprawa wydajności upraw. Zwiększenie wydajności osiąga się stosując różne techniki upraw, np. stosowanie płodozmianów oraz odpowiednie środki agrochemiczne, takie jak nawozy, pestycydy czy fungicydy.

Nawozy są jednym z najważniejszych produktów przemysłu agrochemicznego, gdyż będąc źródłem składników pokarmowych dla roślin przyspieszają ich rozwój, jednocześnie pełniąc istotną rolę w regulowaniu pH i żyzności gleby [6, 7].

Historia nawozów i nawożenia sięga starożytności, gdzie do użyźniania gleby zalecano stosować różne materiały: odpadki zwierzęce, kości, popiół, kompost, słomę, szlam z rzek i stawów, margiel, wapno i gips. Podczas, gdy Homer (VIII w. p.n.e.) w *Odysei* wskazał obornik jako materiał polepszający wzrost roślin, to Arystoteles (384-322 r. p.n.e.) uzasadnił teoretycznie stosowanie materiałów organicznych do poprawy jakości gleby, choć uważał, że rośliny pobierają pokarm z gleby w postaci gotowych substancji organicznych. W czasach nowożytnych pierwszą istotną uwagę dotyczącą rozwoju roślin poczynił Marcello Malpighi (1628-1694), który wskazał na zielone liście jako ważny organ odżywiania roślin, co rozpoczęło badania nad fotosyntezą. Pod koniec XVII wieku niemiecki alchemik i lekarz Johann R. Glauber (1604-1670) prowadził doświadczenia, w których do polepszania jakości gleby używał siarczanu sodu, tzw. soli glauberskiej. Kiedy Karl Wilhelm Sheele (1742-1786) w 1771 r. dokonał odkrycia tlenu, a Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) na tej podstawie obalił teorię flogistonową oraz wykazał udział tlenu w oddychaniu i stworzył podstawy rozwoju nowoczesnej chemii, to nic nie stało już na przeszkodzie, aby zasady nowoczesnej chemii Lavoisiera wykorzystać również w badaniach nad żywieniem roślin. Pierwszym, który tego dokonał był Nicolas-Theodore de Saussure (1767-1845) wskazując, że roślina buduje substancje organiczne z wody i dwutlenku węgla, pobranego z powietrza, zwracając szczególną uwagę na rolę składników nieorganicznych pochodzących z gleby. Dwaj niemieccy badacze, Karl Sprengel (1787-1859) i Arend Joachim Friedrich Wiegmann (1770-1853), kontynuowali badania de Saussure'a nad rolą składników nieorganicznych w rozwoju roślin i potwierdzili jego obserwacje. Odmiennego zdania był Albrecht Daniel Thaer (1752-1828), założyciel pierwszej w Europie uczelni rolniczej w Möglin w Niemczech (1806), który sformułował w swoim *Poradniku gospodarskim* [8] tzw. teorię próchnicowego (humusowego) odżywiania roślin. Wg Thaera żyzność gleby zależy wyłącznie od zawartej w niej próchnicy, która wraz z wodą jest podstawowym pokarmem dla roślin, natomiast składniki nieorganiczne pełnią tylko podrzędną rolę jako stymulatory wzrostu roślin. Ostatecznie, Justus von Liebig (1803-1873) w opublikowanym w 1840 r. dziele *Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie* [9], przedstawił teorię mineralnego odżywiania roślin. Wg Liebiga bezpośrednim pokarmem roślin nie jest próchnica, ale dwutlenek węgla asymilowany z powietrza oraz sole mineralne pobierane z wodą za pomocą korzeni z gleby. Aby uzupełnić niedobory składników pokarmowych

w glebie, należy ją zasilać odpowiednimi składnikami mineralnymi. Dzięki teorii Liebiga nawozy mineralne zaczęły być wprowadzane do powszechnego użytku w rolnictwie, co spowodowało rozwój ich produkcji na skalę przemysłową. W 1842 roku Anglik John B. Lawes opatentował metodę wytwarzania superfosfatu, a w następnym roku założył w Deptford Creek koło Londynu pierwszą fabrykę, która około 1870 roku wytwarzała już 40 000 Mg nawozów fosforowych rocznie. Produkcję superfosfatu z kości, a następnie z surowca fosforytowego uruchomiono również w Niemczech w roku 1855 oraz w latach 60-tych XIX w. w Rosji, wykorzystując mączkę fosforytową jako surowiec. W roku 1850 rozpoczęto eksploatację bogatych złóż tzw. saletry chilijskiej (azotan potasu), ale zapotrzebowanie na nawozy azotowe stało się w Europie tak duże, że dostawy saletry z odległego Chile nie były w stanie go zaspokoić. Koniec XIX i początek XX wieku to zatem czas poszukiwania technicznych metod wytwarzania syntetycznych nawozów fosforowych i azotowych. W roku 1879 uruchomiono w Anglii produkcję tomasyny, nawozu fosforowego będącego produktem ubocznym powstającym przy wytopie stali metodą Thomasa. W roku 1890 rozpoczęto w Niemczech produkcję pierwszego syntetycznego nawozu azotowego, siarczanu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , otrzymywanego w koksowniach z odpadowej wody amoniakalnej. Również w Niemczech, w roku 1905 uruchomiono produkcję azotniaku (cyjanamidu wapnia)  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ , natomiast w 1907 w Norwegii rozpoczęto produkcję saletry wapniowej  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Opracowanie przemysłowych metod katalitycznego wytwarzania kwasu azotowego z amoniaku (Wilhelm Ostwald, 1903) oraz katalitycznej syntezy amoniaku z azotu i wodoru (Fritz Haber i Carl Bosch, 1913) miało ogromne znaczenie nie tylko dla przemysłu nawozowego, ale dla całego przemysłu chemicznego i spowodowało szybki jego rozwój. Choć opracowanie obu tych technologii miało różne konsekwencje, to niewątpliwie umożliwiło wytwarzanie „chleba z powietrza”, czyli wiązanie azotu atmosferycznego w postaci związków chemicznych będących komponentami nawozów mineralnych. Rozwój przemysłu nawozowego i produkcja nawozów mineralnych charakteryzowały się bardzo dużą dynamiką szczególnie w drugiej połowie XX wieku, kiedy wielkość produkcji wzrosła ponad dziesięciokrotnie [10]. Oprócz aspektu ilościowego istotny jest również aspekt jakościowy: rynek nawozowy charakteryzował się i charakteryzuje bardzo dużą różnorodnością, opracowano wiele różnych, innowacyjnych produktów nawozowych, wdrożono wiele ciekawych rozwiązań technicznych i technologicznych. Mimo tego, w dalszym ciągu poszukuje się materiałów nawozowych, które jeszcze w większym stopniu sprzyjałyby polepszaniu jakości gleby i intensyfikacji produkcji roślinnej. Jednym z takich rozwiązań są nawozy organiczno-mineralne, będące przedmiotem niniejszej pracy.

## 1. Charakterystyka i klasyfikacja nawozów

W roku 2003 Parlament Europejski wprowadził rozporządzenie regulujące handel produktami nawozowymi pomiędzy państwami członkowskich Unii Europejskiej, które definiowało produkty nawozowe oraz wymagania, jakimi takie produkty powinny się charakteryzować i jakie wymagania muszą spełniać [11]. Na przestrzeni kolejnych lat i na podstawie obserwowanych trendów rozwoju przemysłu nawozowego oraz mając na celu poprawę efektywności wykorzystania składników pokarmowych Parlament Europejski wprowadza w 2022 roku nowe rozporządzenie [12] ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 [13] i (WE) nr 1107/2009 [14] oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 [11]. Według definicji nowego rozporządzenia, nawozy to produkty przeznaczone do dostarczania roślinom lub grzybom składników pokarmowych, zwiększania żyzności gleb lub poprawiające efektywność wykorzystania składników pokarmowych. Są to środki, które mogą być stosowane bezpośrednio na rośliny i na ich ryzosferę, jak również na grzyby i ich mykosferę. Mogą to również być produkty, które służą do stworzenia odpowiedniej strefy wokół korzeni roślin lub podłoża dla grzybów, w której dzięki odpowiednim składnikom nawozu zacznie powstawać odpowiednia działalność mikrobiologiczna, która stanowić będzie odpowiednią relację między rośliną, glebą a mikroorganizmami [12].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 roku [12], ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, wprowadza siedem kategorii produktów ze względu na ich funkcje (*Product Function Categories*) [12]. Wyróżnia się zatem nawozy (PFC 1), środki wapnujące (PFC 2), polepszacze gleby, organiczne i nieorganiczne (PFC 3), podłoża do upraw (PFC 4), inhibitory nitryfikacji, denitryfikacji i ureazy (PFC 5), biostymulatory, mikrobiologiczne i niemikrobiologiczne (PFC 6) oraz produkty nawozowe mieszane (PFC 7). Z punktu widzenia prezentowanej pracy najistotniejsza jest pierwsza grupa produktowa – nawozy, która dzieli się na trzy podkategorie: nawozy organiczne, stałe i płynne, nawozy organiczno-mineralne – stałe i płynne oraz nawozy nieorganiczne, makroskładnikowe i mikroskładnikowe, stałe i płynne.

Niezależnie od przytoczonego powyżej rozporządzenia Parlamentu Europejskiego, nawozy można klasyfikować według ich pochodzenia (źródeł składników), składu chemicznego, oraz cech fizycznych (np. postaci fizycznej). Klasyfikację nawozów wraz ze szczegółową ich charakterystyką przedstawiono w wielu publikacjach z obszaru chemii rolnej



[6, 7, 15-20]. W dalszej części tego rozdziału podjęto próbę syntetycznego ujęcia zagadnienia, zwracając szczególną uwagę na podział nawozów oraz znaczenie makro- i mikroelementów (składników pokarmowych, składników odżywczych) w odżywianiu roślin.

Ze względu na postać fizyczną nawozy dzieli się na *stałe* i *płynne*. Nawozy stałe są szeroko stosowane na całym świecie i stanowią podstawowy środek podnoszący wydajność rolniczą. Nawozy tego typu można podzielić na wiele podkategorii w zależności od ich struktury: *granulowane*, *krystaliczne*, *pyliste*, oraz w zależności od składu: *proste* i *wieloskładnikowe*. Dominującą część rynku nawozowego zajmują zdecydowanie nawozy granulowane, co wynika z wielu korzystnych właściwości agrochemicznych, którymi charakteryzują się te materiały, a których nie posiadają żadne inne typy nawozów: wysokiej i zróżnicowanej koncentracji składników głównych, zawartości mikroskładników, trwałości struktury i długiego okresu przydatności do użycia. Cechy te przekładają się na niskie koszty transportu w przeliczeniu na czysty składnik oraz niskie koszty aplikacji. Do nawozów granulowanych, charakteryzujących się dużą wytrzymałością mechaniczną stosuje się odpowiednio przystosowane rozrzutniki, którymi, dzięki sile odrzutu, łatwo jest pokryć znaczną powierzchnię pola uprawnego, co również przekłada się na mniejsze koszty. Dodatkowo warunki pogodowe w okresie aplikacji nawozów granulowanych nie są tak istotne jak w przypadku np. nawozów pylistych czy płynnych [6, 7, 20].

Nawozy płynne można podzielić na roztworowe i zawieszinowe. Zaletą nawozów płynnych jest możliwość ich stosowania zarówno w glebie jak i bezpośrednio na roślinę. Stosowanie nawozów płynnych wiąże się również z pewnymi ograniczeniami, jak krótki termin przydatności, niska koncentracja składników pokarmowych, i wynikającymi stąd wyższymi kosztami transportu w przeliczeniu na czysty składnik. Należy jednak zauważyć, że nawozy płynne stanowią bardzo dobre uzupełnienie głównego typu nawozów - nawozów stałych, w których występuje wysoka koncentracja składników.

W zależności od źródła zawartych składników należy wymienić *nawozy mineralne* (zgodnie z cytowanym wyżej rozporządzeniem nawozy nieorganiczne), *nawozy organiczne* oraz *nawozy organiczno-mineralne*.

Nawozy mineralne to nawozy nieorganiczne uzyskiwane w drodze procesów chemicznych lub przerobu surowców mineralnych, w tym wapno nawozowe, także zawierające magnez. Są to związki chemiczne lub ich mieszaniny zawierające jeden lub więcej składników pokarmowych. W glebie ulegają rozpuszczeniu i dysocjacji do form jonowych, które są pobierane przez rośliny. Wśród nawozów mineralnych wyróżnia się nawozy proste (azotowe, fosforowe i potasowe) oraz nawozy wieloskładnikowe (azotowo-

fosforowe NP, azotowo-potasowe NK, fosforowo-potasowe PK oraz azotowo-fosforowo-potasowe NPK).

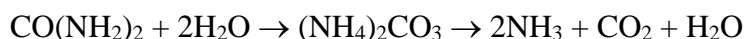
Nawozy azotowe zawierają azot w formie przyswajalnej przez rośliny. Wyróżnia się cztery formy nawozów azotowych: saletrzane (zawierające anion azotanowy  $\text{NO}_3^-$ ), saletrzano-amonowe (zawierające kation amonowy  $\text{NH}_4^+$  i anion azotanowy  $\text{NO}_3^-$ ), amonowe (zawierające kation amonowy  $\text{NH}_4^+$ ) oraz zawierające grupę amidową ( $\text{C-NH}_2$ ), znajdującą się w moczniku. Najszybciej przyswajalny jest azot w postaci azotanowej, nieco wolniej w postaci amonowej, najwolniej w postaci amidowej.

Forma saletrzana ( $\text{NO}_3^-$ ) nie jest zatrzymywana przez kompleks sorpcyjny gleby, szybko migruje do korzeni i podlega łatwej sorpcji biologicznej, ale bardzo łatwo ulega wymyciu i lepiej działa w wyższych temperaturach. Jest to forma przeznaczona do nawożenia rosnących już roślin, wpływająca korzystnie na pobieranie potasu, magnezu i wapnia, akumulująca się w roślinach w postaci azotanów. Z tego powodu wskazany jest 4–6 tygodniowy okres karencji na spożywanie warzyw od momentu zastosowania azotu saletrzanego. Ponieważ powoduje ona większe uwodnienie roślin, nie powinna być stosowana późnym latem i jesienią,

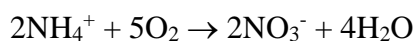
Forma amonowa ( $\text{NH}_4^+$ ) jest dobrze zatrzymywana (sorbowana) w glebie, ale jest wolniej pobierana przez rośliny i dobrze działa również w niskich temperaturach. Jest formą stosowaną pewien czas przed siewem, sprzyja rozwojowi systemu korzeniowego i lepszemu krzewieniu, sprzyja również pobieraniu fosforu, siarki, boru, czyli pierwiastków stymulujących prawidłowe krzewienie, fotosyntezę i odporność roślin. Większość pobranych jonów amonowych już w korzeniach jest włączana w struktury organiczne, natomiast jony azotanowe(V) są magazynowane w komórkach korzeni, pędów i organów zapasowych. Aby włączyć azot azotanowy w skład związków organicznych zawierających azot prawie wyłącznie na trzecim stopniu utlenienia, trzeba zredukować azotany(V) do amoniaku. Proces ten w roślinie obejmuje dwa etapy: redukcję  $\text{NO}_3^-$  do  $\text{NO}_2^-$  (reduktaza azotanowa(V), cytoplazma) i redukcję  $\text{NO}_2^-$  do  $\text{NH}_3$  (reduktaza azotanowa(III), chloroplasty). Wbudowanie amoniaku w struktury organiczne (aminokwasy, białka) rośliny odbywa się na drodze skomplikowanych procesów biochemicznych [21].

Forma amidowa ( $\text{C-NH}_2$ ) jest formą wolniej działającą, polecaną do wiosennego (osłonowego) nawożenia roślin. Działanie mocznika jest szybsze w glebie o wyższej kulturze oraz w wyższych temperaturach. Forma ta powoduje najmniejsze zasolenie gleby, 2–4 krotnie mniejsze niż pozostałe nawozy azotowe i wpływa na mniejszą akumulację azotanów w roślinie. Po wprowadzeniu do gleby azot amidowy ulega pod wpływem drobnoustrojów

amonifikacji i przekształca się w węglan amonu. Rozkład mocznika w glebie zachodzi z udziałem enzymu ureazy:



Proces ten przebiega w temperaturze 10-25°C przez okres 3-6 dni, powstający azot amonowy jest silnie sorbowany przez kompleks sorpcyjny gleby, a następnie przyswajany przez rośliny bezpośrednio lub po nityfikacji do azotanów(V):



Równoległe z korzystnymi przemianami, jakim podlegają związki azotowe, mogą zachodzić w glebie procesy niekorzystne. Amoniak powstający w wyniku hydrolizy mocznika może migrować do atmosfery (czemu sprzyja wysokie pH, mała pojemność sorpcyjna gleby, wysoka temperatura, wilgotność oraz nasilenie parowania) oraz może ulegać wtórnej sorpcji przez glebę. Związki azotu mogą również ulegać przemianie do wolnego azotu, ulatniającego się do atmosfery, a proces ten nazywa się denityfikacją.

Nawozy azotowe obejmują szeroką gamę produktów, wśród których znajdują się: saletra chilijska (azotan sodu  $\text{NaNO}_3$ ), saletra indyjska (azotan potasu  $\text{KNO}_3$ ), saletra amonowa (azotan amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), azotan amonu z wypełniaczem ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), np. saletrzak (nawóz składający się z azotanu amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) i mielonego wapienia  $\text{CaCO}_3$  lub/oraz dodatkowo dolomitu  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), saletra wapniowa (azotan wapnia  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), saletra wapniowo-magnezowa (azotan wapnia i magnezu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), azotan magnezu  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , siarczan amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , saletrosiarczan amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , saletrosiarczan amonowo-magnezowy  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ , mocznik  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (diamid kwasu węglowego) oraz nawozy ciekłe, czyli roztwory nawozów azotowych, w tym roztwór saletrzano-mocznikowy RSM (roztwór wodny mocznika i azotanu amonu) i zawiesina azotanu wapnia.

Nawozy fosforowe zawierają fosfor w formie anionów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Rośliny pobierają fosfor prawie wyłącznie przez korzenie przez cały okres wegetacji. Fosfor występuje w roślinach w formie mineralnej jako ortofosforan i w mniejszej ilości jako pirofosforan oraz w związkach organicznych: fosfolipidach, kwasach nukleinowych, adozynofosforanach (AMP – adozyno-5'-monofosforan, ADP – adozyno-5'-difosforan, ATP – adozyno-5'-trifosforan), nukleotydach fosfopirydynowych (NAD – dinukleotyd nikotynamidoadeninowy,  $\text{NADP}^+$  - kation fosforanowy dinukleotydu), fitynie [21]. Wśród nawozów fosforowych można wskazać superfosfat prosty, otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu (surowca fosforonośnego) z kwasem siarkowym (SSP – *single superphosphate*, zawiera fosforan jednowapniowy  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  i siarczan wapnia),

superfosfat wzbogacony, otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu z mieszaniną kwasu siarkowego i fosforowego, superfosfat potrójny, otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu i kwasu fosforowego (TSP – *triple superphosphate*, zawiera fosforan jednowapniowy), mączkę fosforytową (zmielony surowiec fosforonośny) oraz mączkę kostną (zmielone kości).

Nawozy potasowe zawierają potas jako główny składnik pokarmowy i obejmują chlorek potasu KCl, siarczan potasu  $K_2SO_4$  oraz sól potasową surową (sole potasu i magnezu). Związki potasowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a jony potasowe wiązane przez kompleks sorpcyjny gleby pozostają w formie łatwo dostępnej dla roślin.

Nawozy wieloskładnikowe to nawozy mineralne zawierające co najmniej dwa z trzech głównych składników pokarmowych (azot, fosfor, potas). Grupa ta obejmuje nawozy azotowo-fosforowe NP, czyli MAP (*monoammonium phosphate*) – diwodorofosforan amonowy  $NH_4H_2PO_4$  i DAP (*diammonium phosphate*) – wodorofosforan diamonowy  $(NH_4)_2HPO_4$ , oraz ogromną gamę nawozów PK, NK i NPK, zawierających składniki pokarmowe w różnych proporcjach, wytwarzanych w wielu dużych i małych zakładach produkcyjnych. Nawozy wieloskładnikowe mogą występować w postaci stałej i płynnej.

Nawozy organiczne to nawozy produkowane z różnorodnych substancji organicznych lub mieszanin substancji organicznych. Nawozy organiczno-mineralne to mieszaniny nawozów organicznych i mineralnych. Szczegółowa charakterystyka materiałów organicznych, wykorzystywanych w tego typu nawozach, zostanie przedstawiona w dalszej części niniejszego opracowania.

Ze względu na sposób produkcji i właściwości fizykochemiczne wyróżnia się nawozy *kompleksowe* (złożone) i nawozy *mieszane*. Nawozy kompleksowe otrzymywane są w procesie technologicznym w wyniku reakcji chemicznych. W efekcie procesu technologicznego składniki pokarmowe występują często w jednym związku chemicznym. Nawozy złożone mają zwykle postać granulowaną, a składniki pokarmowe rozmieszczone są równomiernie w każdej granuli. Są to nawozy o wysokim stężeniu składników pokarmowych, często pozbawione balastu i toksycznych domieszek. Stosowanie ich zapewnia równomierne rozprowadzenie składników pokarmowych w glebie, dzięki czemu mogą być lepiej wykorzystane przez rośliny i w mniejszym stopniu narażone na straty.

Nawozy mieszane otrzymywane są w procesie fizycznego wymieszania nawozów pojedynczych. Wytwarzanie nawozów wieloskładnikowych metodą mieszania (*bulk blending*) zostało zapoczątkowane w USA. System posiada wiele zalet: pojedyncze nawozy są otrzymywane w dużych instalacjach zlokalizowanych w pobliżu źródeł surowców,

mieszalnie stanowią dodatkową powierzchnię magazynową dla fabryk, spełniają indywidualne potrzeby klienta, nakłady na budowę instalacji są stosunkowo niskie, obsługa urządzeń nie wymaga wykwalifikowanego personelu. Najczęściej stosowanymi nawozami prostymi są: MAP, DAP, TSP, mocznik, azotan amonu, azotan potasu, siarczan amonu, chlorek potasu, siarczan potasu.

Ze względu na wpływ jaki wywierają na sferę korzeniową roślin (rizosferę), nawozy można dzielić na *fizjologicznie kwaśne* (roślina pobiera z nich kation, a pozostający anion zakwasza glebę) oraz *fizjologicznie zasadowe* (roślina pobiera anion).

Ze względu na okres nawożenia wyróżnia się *nawozy przedsiewne* (wysiewane pewien czas przed siewem), *pogłównie* (do nawożenia rosnących już roślin) i nadające się zarówno do przedsiewnego jak i pogłównego nawożenia.

Ze względu na szybkość działania wyróżnia się nawozy *szybko działające* (dobrze rozpuszczające się w wodzie), *wolno działające* i *bardzo wolno działające*.

## **2. Funkcje makro- i mikroelementów**

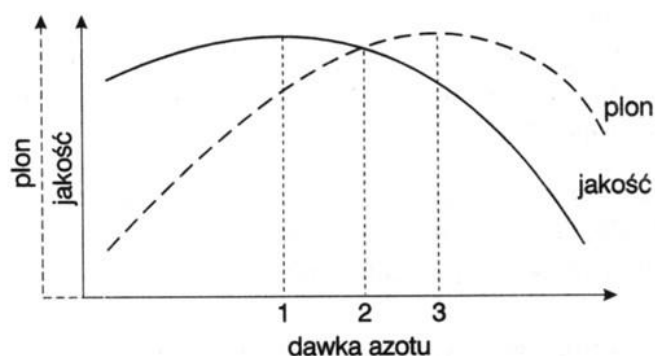
Spośród 90 pierwiastków chemicznych, które można spotkać w materiale roślinnym, tylko 16 pełni istotne role w rozwoju roślin. Definiując pojęcie niezbędnego dla roślin składnika pokarmowego (lub inaczej składnika odżywczego) należy przywołać trzy kryteria podane przez Arnona i Stouta [22] w 1939 r. Zgodnie z tymi kryteriami, składnik jest niezbędny dla rośliny, gdy 1) przy jego braku roślina nie jest w stanie zakończyć cyklu rozwojowego, 2) nie może być zastąpiony innym elementem, 3) musi być bezpośrednio zaangażowany w metabolizm roślin, czyli musi być niezbędny do realizacji określonej funkcji fizjologicznej. Podane trzy kryteria można uzupełnić jeszcze jednym, zgodnie z którym dany składnik musi być wymagany przez znaczną liczbę gatunków roślin, a nie tylko jeden lub dwa gatunki.

Pomijając składniki budulcowe (węgiel, wodór i tlen), składniki odżywcze roślin uprawnych można podzielić na makroelementy pierwszorzędowe (azot, fosfor, potas), makroelementy drugorzędowe (magnez, siarka, wapń) oraz mikroelementy (sód, żelazo, mangan, cynk, miedź, bor, molibden) [23]. Według Rozporządzenia 2019/1009 [13] takie pierwiastki jak: chlor, jod, krzem, nikiel, selen nie są uznawane za składniki pokarmowe, choć mogą pełnić określone funkcje w metabolizmie roślin, stąd będą również scharakteryzowane w dalszej części rozdziału.

Każdy organizm ma zdolność przystosowywania się do zmiennych warunków środowiska, którymi są czynniki biotyczne i abiotyczne mogące występować w różnej ilości

i natężeniu. Zdolność taka określana jest jako tolerancja ekologiczna [24]. Wszystkie organizmy, w tym również roślinne, aby przeżyć, rosnąć i rozmnażać się, wymagają określonych czynników środowiska np. w zakresie pH gleby, wilgotności, nasłonecznienia oraz zawartości składników odżywczych. Dla każdego z tych czynników występuje zakres tolerancji danego organizmu, gdzie można odnaleźć punkty minimum, optimum i maksimum [25]. Występowanie czynnika w wartościach poza punktami minimum i maksimum to brak tolerancji organizmu na czynnik występujący w nadmiarze lub niedoborze, co powoduje, że dany organizm umiera. Wartości czynnika, który występuje w zakresie zbliżonym do punktów minimum i maksimum, to strefa fizjologicznego stresu [26].

Zgodnie z zasadą tolerancji ekologicznej składniki odżywcze wprowadzane w nawozach do gleby odpowiednio stymulują wzrost roślin i ostatecznie plon [27]. Każdy z tych składników pełni odpowiednią rolę, a różne rośliny wykazują różne zapotrzebowanie na dany składnik. Każde nawożenie powinno odbywać się więc w sposób zrównoważony, aby optymalizować plon oraz jego jakość. Ideę zrównoważonego nawożenia zgodnie z zasadą ekologiczną przedstawiono schematycznie na Rys. 2, na przykładzie nawożenia azotem.



Rys. 2. Wpływ nawożenia azotem na plon i jakość roślin: 1 – optymalna dawka azotu dla jakości plonu, 2 – racjonalna dawka dla plonu o dobrych cechach jakościowych, 3 – optymalna dawka azotu dla plonu [27].

## 2.1. Makroelementy pierwszorzędowe

Azot jest składnikiem aminokwasów budujących białka, kwasów nukleinowych, chlorofilu, jest niezbędny dla metabolizmu, wzrostu i zdrowia roślin [21, 28, 29], silnie wpływając na ich plon. W miarę zwiększania dawek azotu wzrasta masa części nadziemnych, natomiast przy dalszym zwiększaniu dawki obserwuje się obniżanie masy części korzeniowej [30]. Dobre zaopatrzenie roślin w azot często powoduje wzrost zawartości karotenu i witaminy B1 [27]. W przypadku nadmiernego wprowadzania azotu występuje znaczny przyrost plonu, jednak obserwuje się zmniejszenie zawartości niektórych pozostałych składników mineralnych, w wyniku efektu rozcieńczenia [31]. Nawożenie azotem wpływa na

wartość technologiczną roślin, np. może zwiększać wartość wypiekową mąki pszennej, poprzez wzrost zawartości glutenu [32]. Ponieważ azot jest podstawowym składnikiem protoplazmy, to szczególnie duże zapotrzebowanie na ten składnik pokarmowy występuje podczas tworzenia się nowych tkanek. Na skutek nadmiaru azotu może obniżyć się zawartość węglowodanów (skrobi w bulwach ziemniaków, cukru w korzeniach buraków cukrowych), tłuszczów (w nasionach roślin oleistych) oraz zwiększać się ilość tzw. azotu szkodliwego w korzeniach buraków (niektóre aminokwasy, amidy, betainy itp.), co utrudnia krystalizację cukru i obniża jego zawartość, sprzyjając rozwojowi niektórych chorób grzybowych – zwłaszcza przy niedostatku fosforu i potasu (rdza jęczmienia, fuzarioza pszenicy) [32]. Wysokie dawki azotu mogą obniżyć zawartość albumin i globulin, a zwiększać prolamin, powodować spadek zawartości lizyny w białku ziarna zbóż, powodując pogorszenie wartości biologicznej białka [33]. Wysoki poziom nawożenia azotem może również silnie zwiększać w roślinach udział niebiałkowych form azotu (np. wolne aminokwasy, amidy, azotany – szkodliwe dla ludzi i zwierząt) [34]. Szczególnie skłonne do akumulacji azotanów są szpinak, buraki, niektóre trawy, zboża na zielonkę – próg toksyczności to 0,2% N-NO<sub>3</sub> [7]. Może również wystąpić przerost tkanek i nadmierna soczystość komórek, co zmniejsza odporność roślin na choroby grzybowe, wymarzenie, wyleganie np. zbóż oraz opóźnia dojrzewanie, zwłaszcza przy niedostatecznym zaopatrzeniu w fosfor [6].

Niedobór azotu osłabia czynności fizjologiczne roślin, głównie fotosyntezę, gdyż wchodzi on w skład nie tylko białek, lecz również nukleotydów, chlorofilu, alkaloidów, enzymów i innych związków [21]. Niedobór azotu powoduje zahamowanie wzrostu i rozwoju roślin, liście mają małą powierzchnię, co ogranicza wytwarzanie chlorofilu. Barwa rośliny staje się blado-żółto-zielona, a w późniejszych okresach rozwoju może przechodzić częściowo w żółtą, a nawet czerwoną. Starsze liście usychają i przedwcześnie opadają. Rośliny są wątłe, brak im jędrności, co szczególnie odbija się na jakości plonu. Przy niedoborze azotu zboża karłowacieją, a w przypadku ostrego niedoboru są słabo rozgałęzione i mają niewielkie kłosa. Niedostatek azotu w uprawach sadowniczych powoduje żółknięcie liści roślin, a ich słabo wykształcone owoce przedwcześnie dojrzewają [27, 29].

Fosfor jest niezbędny do magazynowania i przenoszenia energii oraz integralności błon roślinnych. Szczególnie ważny jest we wczesnych fazach wzrostu roślin, wspomaga ich krzewienie, rozwój korzeni, wczesne kwitnienie i dojrzewanie. Wpływa na plonowanie, poprawę odporności roślin na niedobory wody, na choroby i wyleganie np. zbóż, sprzyja równomiernemu wytwarzaniu i dojrzewaniu części generatywnych rośliny (słupek, pylnik, pyłek). Zwiększa odporność roślin na przymrozki i mrozy, wpływa na wzrost zawartości

białka, cukrów, skrobi, tłuszczu, witamin z grupy B, C i karotenu. Jest stałym składnikiem kwasów nukleinowych DNA i RNA, jest niezbędny do prawidłowego przebiegu fotosyntezy, oddychania i przemiany materii. Zapobiega ujemnym skutkom wysokich dawek azotu, przyczyniając się do prawidłowego i równomiernego rozwoju i dojrzewania roślin, skrócenia okresu wegetacji, bardziej wyrównanego dojrzewania łanu, lepszego wypełnienia i zdolności do kiełkowania nasion, poprawy wartości biologicznej i technologicznej plonów. Deficyt fosforu uwidacznia się najczęściej u roślin młodych, w początkowym okresie wzrostu i rozwoju. Od fazy kiełkowania nasion fosfor pełni bardzo ważne funkcje. Akumulowany jest on w dużych ilościach w nasionach - do 80% pobieranego przez zboża fosforu gromadzone jest w ziarnie, a w słomie około 3,5 razy mniej. Bardzo dużo fosforu znajduje się w młodych roślinach - zboża w fazie końca krzewienia zawierają od 0,7% do 1,4%  $P_2O_5$ . W miarę wzrostu rośliny pobieranie fosforu jest równomierne a jego koncentracja w roślinie zmniejsza się, bo zwiększa się masa rośliny – w słomie znajduje się już tylko 0,25%  $P_2O_5$ .

Potas pełni głównie funkcje w aktywacji enzymów, transpiracji i transporcie asymilatów (produktów fotosyntezy) [35]. Pomaga roślinom zatrzymać wodę podczas suszy, wzmacnia ściany komórkowe roślin oraz zmniejsza ich podatność na choroby. Zwiększa krzewienie roślin i pobudza je do wytwarzania nowych łodyg, zapobiega spadkom plonu w pochmurne i chłodne lato, zwiększa zawartość skrobi, białka, cukru, pektyn, witamin i tłuszczu w roślinach, poprawia jakość bulw ziemniaka i warzyw korzeniowych oraz pomidorów, ogórków, sałaty. Odgrywa ważną rolę w otwieraniu i zamykaniu aparatów szparkowych, jest aktywatorem ponad 50 enzymów. Bierze bezpośredni udział w gospodarce azotowej w roślinie, odgrywa ważną rolę w wielu etapach fotosyntezy, podnosi produktywność wykorzystanie wody i ogranicza stres wywołany suszą. Jest konieczny do magazynowania i transportu węglowodanów z liści do organów spichrzowych (bulwy, ziarna, korzeń buraka, itd.), podnosi zawartość organicznych anionów, które w połączeniu z jonami siarczanowymi polepszają smak owoców i warzyw. Wpływa na kształtowanie tkanki mechanicznej, co podnosi zdolności przechowalnicze produktów (np. zboża), podnosi naturalną odporność roślin na choroby, szkodniki i mróz oraz ogranicza wyleganie roślin i występowanie czarnej plamistości ziemniaka. Nadmierne nawożenie potasem może powodować pogorszenie jakości plonów np. gorzka plamistość podskórna jabłek lub sucha zgnilizna pomidora. Przenawożenie potasem jest również bardzo niebezpieczne dla sadów i plantacji roślin jagodowych, gdyż stymuluje występowanie niedoboru magnezu, boru i wapnia. Zbyt wysokie nawożenie potasem prowadzi do występowania charakterystycznych objawów na liściach, a owoce są bardzo kwaśne. Zbyt duże nagromadzenie się potasu, głównie w części zielonej i korzeniach



roślin wpływa na pogorszenie wartości technologicznej, biologicznej i przechowalniczej plonu. Potas jest silnie antagonistycznym pierwiastkiem w stosunku do magnezu i dlatego blokuje zarówno jego pobieranie, jak i przemieszczanie się w roślinie. Wysokie, jednorazowe dawki potasu powodują duże straty magnezu, wpływając ujemnie na właściwości fizyczne gleb, głównie niszcząc strukturę oraz powodując antagonizmy jonowe, mogą również powodować zasolenie podłoża.

Na niedobór potasu szczególnie wrażliwe są: pomidory, papryka, zboża, buraki, ziemniaki, rzepak, groch, bobik, fasola, kapusty, kalafior, por, cebula, sałata, drzewa i krzewy owocowe oraz rośliny jagodowe. Niedobór potasu powoduje ograniczenie transformacji azotu mineralnego do białek. Przy niedoborze potasu wzrost pędów ulega zahamowaniu, przyrosty są cienkie, międzywęźla skrócone, pędy i gałęzie stopniowo zamierają, liście są niewyrośnięte, niebieskozielone z widocznymi zmianami w postaci zróżnicowanych plam. Rośliny są zwiędnięte, liście tracą turgor, fałdują się i tworzą charakterystyczne poparzenia. Pierwsze objawy niedoboru potasu pojawiają się na starszych liściach, gdyż potas, przemieszczając się z łatwością w łyku, dociera najpierw do młodych, aktywnych części roślin. Liście te wiotczeją i zwisają tak, że cała roślina sprawia wrażenie zwiędłej, brzegi liści stają się jasno zielone, pojawia się nekroza brzegów i wierzchołków liści, a w zaawansowanym stadium również między nerwami. Występują zaburzenia wzrostu, liście są małe, unieruchomione na gałęzi (drzewa owocowe), w przypadku krzewów i drzew spowolniony zostaje proces drewnienia ścian komórkowych, co naraża rośliny na niekorzystne działanie mrozu. Występujące osłabienie ścian komórkowych prowadzi do wylegania (zboża), obniżenia odporności na choroby, owoce są drobne, słabo wybarwione, mało smaczne, ale dobrze się przechowują, pędy drzew są krótkie, cienkie, podatne na przymarzanie. W uprawie truskawek, poza ogólnymi symptomami, rośliny zawiązują mniej pąków kwiatowych, a w kolejnym roku może dochodzić do zamierania całych roślin.

## **2.2. Makroelementy drugorzędowe**

Magnez odgrywa kluczową rolę w produkcji chlorofilu, który jest potrzebny do fotosyntezy i zdrowej zielonej tkanki liści. Powoduje zmniejszenie stresu roślin, spowodowanego ekspozycją na słońce i wysoką temperaturą. Najważniejsza rola magnezu ujawnia się we wczesnych fazach rozwoju rośliny. Brak tego pierwiastka ma duży wpływ na jakość plonów nasion, ziarna, bulw, oraz korzeni. Ponadto magnez jest składnikiem chlorofilu. Jest aktywatorem układów enzymatycznych, reguluje procesy fotosyntezy, przemian energetycznych, syntezy węglowodanów, białek i tłuszczów. Zakwaszenie gleby

wpływa negatywnie na wykorzystanie magnezu przez rośliny i może często powodować zahamowanie wzrostu. Objawy niedoboru magnezu najczęściej są widoczne wczesną wiosną na zasiewach zbóż jarych (2-3 liście). Pojawiają się wówczas ciemniejsze i jaśniejsze skupienia chlorofilu wzdłuż nerwów (marmurkowatość), plamy na starszych dolnych liściach, na liściach zbóż i traw jednoliściennych pomiędzy żyłkami widoczne są żółte drobne plamki – pasiastość liści, na roślinach dwuliściennych widoczne są na dolnych liściach żółte lub pomarańczowe plamy – tygrysowatość liści (nerwy pozostają zielone), brzegi i wierzchołki liści są jasne i zginają się ku górze. Rośliny mają zwiędły wygląd i słabiej wykształcają kwiaty, owoce i nasiona, chloroza stopniowo powiększa się, powodując zamieranie blaszki liściowej. Widoczne na roślinach objawy niedoboru magnezu, mogą powodować straty w plonach przekraczające 20%. Często jednak są to niedobory niewidoczne wizualnie (utajone), które możliwe są do wykrycia dopiero po analizie chemicznej roślin. Na intensywność objawów niedoboru magnezu decydujący wpływ mają promienie słoneczne, możliwe jest więc, iż pojawiają się one dopiero podczas intensywnego promieniowania słonecznego. Niedobór magnezu powoduje zahamowanie wzrostu roślin, niższe plony i pogorszenie ich jakości (niższą zawartość białka, tłuszczu i cukrów) oraz spadek odporności na choroby – rośliny częściej porażane są patogenami. Niedobór magnezu niekiedy dotyka rośliny tylko we wczesnych fazach rozwojowych ze względu na płytki system korzeniowy. Magnez pobierany jest przez rośliny w największych ilościach podczas intensywnego przyrostu masy roślinnej.

Związki siarki poddawane są w glebie wielu procesom przemiany. Substancje organiczne ulegają mikrobiologicznej mineralizacji oraz hydrolizie, a produktem końcowym jest zawsze jon siarczanowy  $\text{SO}_4^{2-}$ . W warunkach beztlenowych jon siarczanowy zredukowany jest przez bakterie do siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ), który jako gaz może ulatniać się z gleby. Jon siarczanowy  $\text{SO}_4^{2-}$  nie podlega adsorpcji, dlatego istnieje niebezpieczeństwo jego wymycia z gleby przez opady atmosferyczne. Ryzyko silnego niedoboru siarki dotyczy gleb lekkich, słabych strukturalnie, o niskiej zawartości próchnicy oraz obszarów o ponadprzeciętnej średniej opadów i takich, gdzie w sposób ograniczony rozwija się system korzeniowy. Z wyżej wymienionych gleb siarka wymywana jest najszybciej. Dla przemian i dostępności siarki dla roślin ważny jest stosunek węgla do siarki – dlatego należy dbać o zawartość materii organicznej w glebie. Straty siarki z gleby są zróżnicowane i często duże. Wymyciu z gleby może ulegać 30-40 kg siarki z hektara na rok a w rejonach intensywnie nawożonych siarką oraz, w których występują kwaśne deszcze wymyciu może ulegać nawet od 70 do ponad 100 kg S/ha/rok. Jest ona łatwo wymywana z gleb, również z głębszych poziomów –

do wód drenarskich. Siarka jest integralną częścią wszystkich żywych komórek roślinnych. Pomaga w produkcji aminokwasów biorących udział w powstawaniu chlorofilu, białek i witamin. Przyczynia się do wzrostu roślin i tworzenia nasion, poprawia zimotrwałość i pomaga roślinom opierać się chorobom. Stanowi podstawowy składnik białka, niektórych witamin (B1 w ziarnie zbóż i motylkowych) i enzymów. Poprawia jakość plonów, w tym polepsza walory smakowe. Jest składnikiem ważnych aminokwasów (cysteina, cystyna, metionina – nadają roślinie odporność stymulowaną). Aktywizuje wiele enzymów, bierze udział w reakcjach enzymatycznych i oksydoredukcyjnych (aktywność fotosyntezy). Występuje także w lotnych związkach i olejkach (na przykład gorczycznych w roślinach krzyżowych lub czosnkowych: czosnek, cebula, por), które nadają roślinom charakterystyczny smak i zapach. Poprawia odporność roślin na choroby i szkodniki oraz na wyleganie. Zwiększa zawartość i jakość białka, cukrów i tłuszczu w plonie. Jeden z mechanizmów obronnych działania siarki w roślinie polega na wydzielaniu przez nią siarkowodoru do atmosfery. Siarkowodór jest gazem o działaniu grzybobójczym i uwalniany jest podczas procesów redukcji siarczanów w roślinie, działając toksycznie na grzyby zlokalizowane na powierzchni blaszki liściowej. Siarka podnosi skuteczność nawożenia azotem i ogranicza nadmierne gromadzenie się azotanów w roślinie. Pobierana jest przez rośliny w dużych ilościach, często tak dużych jak fosfor, w formie jonu siarczanowego ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), głównie przez system korzeniowy i transportowana w górę rośliny. Forma siarczanowa siarki ma największe znaczenie w procesie mineralnego żywienia, jest podstawowym źródłem zaopatrzenia rośliny w siarkę. Rośliny pobierają siarkę przez cały okres wegetacji, a najintensywniej do stadium kwitnienia. Jest obok azotu, fosforu i potasu jednym z podstawowych pierwiastków odżywczych, składnikiem pokarmowym niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin oraz zwierząt. Siarka bierze udział w procesie fotosyntezy, redukcji azotanów, wiązaniu wolnego azotu. Jest niezbędna w syntezie aminokwasów siarkowych, bierze udział w syntezie protein, podnosi skuteczność działania azotu, pomaga w efektywniejszym jego wchłanianiu przez rośliny i dłuższym jego wykorzystaniu przez rośliny. Odpowiedzialna jest za syntezę lignin (główny składnik budulcowy ściany komórkowej). Jest niezbędna do produkcji przeciwiał (fitoleksyny, glutationu). Pobierana jest przez rośliny przez korzeń w formie  $\text{SO}_4^{2-}$ , liście w formie  $\text{SO}_2$ . Uodparnia rośliny na niekorzystne warunki środowiskowe np. chłody, ataki patogenów i szkodników. Objawy deficytu siarki, które można zaobserwować na roślinach, są często mylone z objawami niedoboru azotu. Ich podobieństwo często powoduje przenawożenie azotem, a tym samym szkodzi roślinom. W przypadku siarki objawy występują na młodych

liściach, należy zatem bacznie obserwować rośliny w każdym okresie wegetacji. Istotną sprawą jest również to, że głębokiego niedoboru siarki w glebie nie da się uzupełnić w trakcie jednego sezonu i dlatego należy wcześniej przystąpić do badań i szacowania ilości składników w glebie, aby przy deficycie tych składników nie narażać się na znaczne straty w plonie.

Niedobór siarki osłabia wigor oraz hamuje tempo wzrostu rośliny i w większym stopniu dotyka organów nadziemnych, mniej korzeni. Brak siarki w pierwszej kolejności prowadzi do zmniejszenia wydajności procesów fotosyntetycznych, aktywności aparatów szparkowych, co ostatecznie powoduje redukcję wzrostu całej rośliny. Rośliny uprawiane na glebach z deficytem siarki zawierają większą ilość azotanów, azotynów i nitrozoamin. Ponadto niedobór siarki hamuje syntezę białek i zakłócając ten proces prowadzi do powstawania niepożądanych wolnych amidów, obniżających zawartość oraz jakość białka. Niedobór siarki w tkankach roślin zwiększa ich podatność na czynniki stresowe (niskie i wysokie temperatury, susze, choroby, szkodniki). Na wielu stanowiskach siarka jest czynnikiem odpowiadającym za obniżenie plonów, szczególnie w uprawach roślin oleistych, strączkowych, cebuli, pora i czosnku, gdzie siarka jest dodatkowo komponentem smakowym (np. glukozynaty).

Wapń jest potrzebny do utrzymania biomembrany. Pomaga w stabilizacji ścian komórkowych, jest aktywatorem enzymów, bierze udział w osmoregulacji i równowadze kationowo-anionowej, odgrywa ważną rolę w odporności roślin na choroby i stresy abiotyczne takie jak susza, upał i zimno. Służy do regulowania odczynu gleby. Reguluje intensywność pobierania soli mineralnych, uczestniczy w kiełkowaniu i wzroście łagiewki pyłkowej, a uczestnicząc w budowie ściany komórkowej decyduje o jej przepuszczalności. Bierze udział we wzroście elongacyjnym (wydłużeniowym) komórek, utrzymuje biokolojdy komórki i same enzymy we właściwym uwodnieniu, uczestniczy w wiązaniu azotu przez rośliny motylkowe i metabolizmie azotowym, hamuje aktywację rybonukleaz, zapobiega wyleganiu zbóż, kontroluje proces fotolizy (otwieranie i zamykanie aparatów szparkowych), wpływa na przedłużenie aktywności fotosyntetycznej – opóźnienie starzenia się. Ściana komórkowa wysycona jonami wapnia staje się barierą fizyczną dla patogenów, zwłaszcza grzybów pasożytniczych, neutralizuje kwasy organiczne, odgrywa podstawową rolę w stabilizowaniu pektyn, w warunkach suszy stabilizuje struktury białkowe, utrzymuje odpowiednią strukturę membran plazmatycznych.

Objawami niedoboru wapnia jest zaburzenie wzrostu korzeni, które stają się nitkowate i pokryte śluzem, brunatnienie i łamliwość młodych liści, upośledzenie rozwoju

pędów, zaburzenie rozwoju zbóż, w uprawie rzepaku z niedoborem wapnia w okresie kwitnienia łodyga pod kwiatostanem związa się ku dołowi – wygląd zwiędniętej rośliny.

### **2.3. Mikroelementy**

Bor jest niezbędny do syntezy ściany komórkowej i ekspansji komórek. Niedobór boru zakłóca wzrost reprodukcyjny, wzrost pędów i korzeni oraz żywotność pyłku, a tym samym wpływa na zawiązywanie nasion i plonowanie. Brak boru może skutkować deformacją liści i niską jakością zebranego produktu. Obecnie bor jest najbardziej deficytowym pierwiastkiem spośród mikroelementów pobieranych przez rośliny uprawne [29, 35]. Zawartość boru ogólnego w glebach wynosi 4-100 mg/kg, lecz aż 90÷100% polskich gleb jest ubogich w ten mikroelement. Stosunkowo najmniej boru ogółem (w tym boru przyswajalnego) zawierają gleby lekkie. Gleby cięższe i organiczne lepiej sorbuja bor i dlatego są zasobniejsze w ten składnik pokarmowy. Do najbardziej zasobnych w bor należą ziemie czarne, bielcowe i brunatnoziemne wytworzone na piaskach - zawartość materii organicznej w glebie stanowi rezerwę boru. Bor jest lepiej pobierany w glebach kwaśnych i lekko kwaśnych, im wyższe pH tym przyswajalność jest mniejsza. W miarę wzrostu uwilgotnienia gleb wzrasta przyswajalność boru, natomiast wapnowanie gleb zmniejsza jego przyswajalność. Objawy niedoboru występują najczęściej na glebach silnie zwapnowanych i glebach lekkich piaszczystych, potęguje je też okres suszy oraz pogody zimnej i deszczowej. Niedobory boru występują najczęściej, gdy po mokrej zimie i sprzyjającej rozwojowi roślin wiosnie następuje dłuższy okres suszy. Bor nie jest dobrze sorbowany w glebie, znaczne jego ilości przemieszczają się wraz z opadami atmosferycznymi w głąb profilu glebowego, gdyż występuje w formie anionu o znacznej ruchliwości. Stały dopływ boru przez cały okres wegetacji jest konieczny do tworzenia nowych organów przez rośliny. Jako niezbędny mikroelement dla roślin powoduje prawidłowy wzrost organów generatywnych (słupek, pylnik, pyłek) oraz najmłodszych części pędów i korzeni. Wpływa dodatnio na kwitnienie, gospodarkę wodną i procesy oddychania oraz właściwy rozwój tkanek przewodzących (prawidłowa dystrybucja wapnia w roślinie). Reguluje przemiany węglowodanów w roślinach. W uprawach sadowniczych bor wzmacnia pyłek, a jego dostateczna zawartość korzystnie wpływa na zapłodnienie. Współdecyduje o prawidłowym rozwoju stożka wzrostu rośliny już od fazy kiełkowania, wpływa na budowę ścian komórkowych, zwiększa odporność roślin, reguluje uwodnienie koloidów plazmy, wpływa na pobieranie składników pokarmowych. Reguluje także gospodarkę wodną, węglowodanową oraz tkanek merystematycznych (tkanka twórcza, podziały i wzrost komórek), zwiększa efektywność

nawożenia azotem, fosforem, potasem, magnezem i wapniem. Wpływa pozytywnie na zawartość cukru, skrobi, tłuszczu w roślinach, zwiększając ich mrozoodporność. Reguluje procesy kwitnienia, zapłodnienia, zawiązywania nasion i owoców, związane z funkcjonowaniem i podziałem komórek. Wpływa na dobrą energię i zdolność kiełkowania nasion. Odczyn gleby lekko kwaśny sprzyja wymywaniu boru, powyżej pH 6,5 pobieranie boru zmniejsza się. Na zwiększenie pobierania boru ma wpływ duża zawartość przyswajalnego fosforu – zjawisko to wynika z procesu desorpcji (uwalnianie) boru z gleby.

Cynk uczestniczy w tworzeniu chlorofilu, jest potrzebny do aktywacji wielu enzymów w roślinach oraz dla zwiększenia odporności roślin na choroby i szkodniki. Obok żelaza, manganu, boru, miedzi, molibdenu i chloru, jest zaliczany do podstawowych mikroskładników w żywieniu roślin. Jest niezbędnym czynnikiem polimerazy kwasu rybonukleinowego, katalizującej jego syntezę, wpływa też na powstawanie białek. Jako składnik enzymów katalizuje powstawanie 6-fosforanu fruktozy, będącego ważnym metabolitem glukozy i fotosyntezy. Ważny jest również dla stabilizacji rybosomów oraz wpływa na poziom kwasu indoloocetowego, regulującego wzrost roślin. O niedoborze tego pierwiastka mówimy wtedy, kiedy jego zawartość nie przekracza 20 mg w jednym kilogramie suchej masy. Objawem niedoboru są małe liście oraz występujące na nich przebarwienia (białe końcówki). Skróceniu ulegają też międzywęzła, przez co roślina karłowacieje i traci na witalności. Na drzewach owocowych pojawia się w wyniku uszkodzeń międzywęzła rozetowatość liści. Zahamowany zostaje wzrost gałęzi, młode pędy obumierają, a liście opadają zbyt wcześnie. U winorośli często występują wybujale pędy boczne i małe grona, starsze i średniej wielkości liście wykazują objawy chlorozy i ślady obumarcia. Nadmiar cynku działa toksycznie, przy czym rośliny wykazują różnorodną tolerancję na zwiększony jego poziom, niektóre potrafią odkładać nadmiar w wakuolach. Cynk hamuje przyrost korzeni na długość, indukuje niedobór żelaza, młode liście wykazują objawy chlorozy. Nawet jeśli zawartość cynku jest dostateczna w glebie, mogą wystąpić czynniki ograniczające jego przyswajalność, a tym samym powodujące niedobory tego składnika w roślinach. Takimi czynnikami są wysoka zawartość fosforu w glebie, który w nadmiarze blokuje przyswajalną formę  $Zn^{2+}$ , duża zawartość fosforu w roślinie (po jego wbudowaniu w struktury reszt ortofosforanowych, blokujących przyswajalność cynku), zasadowy odczyn gleby (im pH jest wyższe, tym bardziej ograniczona jest jego przyswajalność), czynniki atmosferyczne (niska temperatura, długotrwały brak opadów), ograniczenia rozwojowe roślin (zbyt słabo rozwinięty system korzeniowy), przeazotowanie roślin (kwasy organiczne uwsteczniają cynk

w formy niedostępne dla roślin), uprawa kukurydzy w monokulturze (co prowadzi do wyługowania tego pierwiastka przez rośliny z gleby).

Mangan odgrywa kluczową rolę w fotosyntezie, aktywacji enzymów, oddychaniu i asymilacji azotu oraz bierze udział w tworzeniu chloroplastów. Jest ważnym czynnikiem biosyntezy kwasów tłuszczowych. Sterując przemianą węglowodanów wpływa na gospodarkę energetyczną roślin. Wspiera wzrost korzeni bocznych, wpływa na przyrost komórek na długość, przez co aktywuje wzrost rośliny. Wiąże wolne rodniki, które niszczą komórki, wpływa pozytywnie na koncentrację składników jakościowych np. kwasu cytrynowego, witaminy C, podnosi zdolność do zamrażania warzyw, jest regulatorem i stymulatorem wzrostu, aktywatorem wielu procesów enzymatycznych. Bierze udział w procesach przyswajania azotu, syntezy białek, syntezy witaminy C, oddychania i fotosyntezy. Razem z żelazem odpowiada za reakcje redukcji azotanów do azotynów i pozyskiwania azotu. Bierze udział w zapewnianiu trwałości chlorofilu, jego niedobór powoduje rozpad chlorofilu pod wpływem silnego światła. Mangan jest uważany za najważniejszy katalizator w cyklu Krebsa. Wpływa na zabarwienie owoców typowe dla danego gatunku i odmiany roślin. Ogromną rolę odgrywa we wzroście mikroorganizmów glebowych. Zaangażowany jest w wytwarzanie przez roślinę lignin, które stanowią część struktury ściany komórkowej. Niedobory manganu mogą powodować słabszą odporność strukturalną na patogeny i mniejszą tolerancję na suszę i stres cieplny. Objawy występują najczęściej na glebach podmokłych, gliniastych, słabo przepuszczalnych, o wysokim poziomie wody gruntowej i pH gleby powyżej 6,6 oraz przy wysokiej zawartości wapnia i substancji organicznych. Do najbardziej charakterystycznych objawów niedostatku manganu należą zmiany zabarwienia liści, zwłaszcza młodych - tzw. cętkowana chloroza. Przy niedoborach manganu następuje zahamowanie wzrostu rośliny, żółknięcie liści, występowanie brunatnych plam między nerwami. Objawy niedoboru manganu pojawiają się najpierw na starszych liściach, stają się one chlorotyczne, jedynie nerwy pozostają zielone, co wynika z zakłóconej produkcji chloroplastów. Plamy na liściach występujące pomiędzy nerwami często się zlewają (w odróżnieniu od niedoborów Mg – jasne plamy rozdzielone ciemnymi punktami), pojawia się też łamliwość liści, a u owsa sucha plamistość liści, z czasem całe liście żółkną i zasychają. Nadmiar manganu występuje na glebach kwaśnych, zawierających łatwo przyswajalne jony  $Mn^{2+}$ . Na starszych liściach, ogonkach liści oraz łodygach, w wyniku magazynowania  $MnO_2$ , pojawiają się czarno-brązowe punkty. Zaawansowane stadium objawia się chlorozą brzegów liści. Nadmiar manganu prowadzi do

niedoboru żelaza, magnezu oraz wapnia, a niedobór tych składników wzmagają objawy nadmiaru manganu.

Żelazo jest kolejnym niezbędnym składnikiem do tworzenia chlorofilu. Służy jako katalizator w podziale komórek, co ma kluczowe znaczenie dla wzrostu roślin. Wiele roślin wykorzystuje również żelazo do swoich funkcji enzymatycznych. Brak żelaza powoduje żółknięcie liści oraz słabą jakość i ilość owoców.

Molibden jest wykorzystywany przez rośliny do redukcji azotanów do form użytkowych oraz do biologicznego wiązania azotu przez niektóre gatunki. Niewystarczająca ilość molibdenu może powodować, że niektóre rośliny nie mogą wiązać azotu z powietrza w celu wytwarzania białek, przez co mogą utrudniać normalny wzrost roślin.

Miedź odgrywa kluczową rolę w metabolizmie azotu i hormonów. Potrzebna jest do wielu aktywności enzymatycznych w roślinach, a także do produkcji chlorofilu i nasion. Niedobory mogą prowadzić do nieurodzaju i zwiększonej podatności na choroby, takie jak sporysz.

Sód jest niezbędny w transporcie CO<sub>2</sub> podczas fotosyntezy dla ograniczonej liczby roślin. Ponieważ jest chemicznie i strukturalnie bardzo podobny do potasu, może również pełnić wiele ról pełnionych przez potas, w tym metabolicznych.

Chlor poprawia produktywność roślin, odgrywa rolę w fotosyntezie i jest potrzebny do osmozy i równowagi jonowej. Może pomóc zminimalizować utratę wody podczas stresujących okresów suchych i zwiększyć odporność na choroby. Chlor, według rozporządzenia, nie jest wymieniany jako składnik pokarmowy i jest limitowany rozporządzeniem w przypadku nawozów określanych jako niskochlorokowe. Tego typu nawozy mają szczególne zastosowanie w uprawach sadowniczych i wielu warzyw, gdzie niektóre z gatunków roślin są wrażliwe na chlor lub jego nadmiar.

Jod jest powiązany z enzymami w roślinach. Badania sugerują, że jest to ważne dla procesów biologicznych takich jak fotosynteza, metabolizm energetyczny i sygnalizacja wapniowa. Niedobór jodu opóźnia kwitnienie, zaburza rozwój korzeni, liści i owoców a także ochronę roślin przed stresem środowiskowym i klimatycznym [36].

Krzem zwiększa wigor roślin i poprawia tolerancję na stresy abiotyczne takie jak susza, zasolenie czy metale ciężkie. Wzmacnia wytrzymałość i strukturę ścian komórkowych roślin, zwiększając ich odporność na choroby i szkodniki. Dobre odżywianie krzemem stymuluje fotosyntezę i poprawia produkcję ziarna [37].

Jod i krzem nie są określane przez rozporządzenie jako mikroskładniki odżywcze i nie są również limitowane tym rozporządzeniem.



Nikiel odgrywa ważną rolę w kiełkowaniu nasion roślin, fotosyntezie, funkcjach enzymów i metabolizmie azotu. Niedobór wpływa na wzrost roślin, systemy antyoksydacyjne i reakcję na stres. Nikiel, według prawa unijnego, jest limitowany w zależności od typu nawozu i dopuszcza się jedynie do obrotu nawozy, w których zawartość tego pierwiastka nie przekracza 50 mg/kg suchej masy (w nawozach organiczno-mineralnych), lub 100 mg/kg suchej masy (w nawozach nieorganicznych makroskładnikowych) [38].

Selen, ponieważ chemicznie podobny jest do siarki, do wnętrza roślin pobierany jest za pośrednictwem jej transporterów w korzeniach. Badania pokazują, że selen poprawia wzrost roślin i zwiększa tolerancję na stresy biotyczne i abiotyczne [39].

### **3. Materiały organiczne wykorzystywane w nawozach organiczno-mineralnych**

Materia organiczna gleb (SOM) stanowi podstawowy wskaźnik ich jakości, gdyż utrzymuje i reguluje fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne cechy gleby [40-44]. Materię organiczną gleby tworzą wszystkie związki organiczne węgla, w tym próchnica, mikroorganizmy glebowe, wydzieliny korzeniowe, korzenie roślin, wprowadzane do gleby resztki roślinne, nawozy naturalne (obornik, gnojowica, gnojówka) i organiczne (komposty, wermikomposty) oraz coraz częściej wykorzystywane w praktyce rolniczej osady ściekowe, organiczne odpady komunalne, kora, słoma, torf i węgiel brunatny [44, 45-47]. Około 75-80% materii organicznej wprowadzanej do gleby ulega procesom mineralizacji (rozkład połączony z wytworzeniem prostych związków mineralnych, takich jak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oraz jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), a 20-25% przekształca się w procesie humifikacji w swoiste substancje próchniczne [48, 49]. Próchnica, zwana inaczej humusem lub substancjami humusowymi to produkty przemian pierwotnej materii organicznej różnego pochodzenia, tworzące naturalną mieszaninę wielkocząsteczkowych brunatnych i czarnych, amorficznych związków koloidalnych [46, 47]. Próchnica stanowi około 90% materii organicznej gleby i składa się z węgla (58%), tlenu (28%), wodoru (4-5%), azotu (1,5-7%) i części mineralnych (2-8%), choć jej struktura chemiczna nie jest dostatecznie poznana [47, 50].

Próchnica glebowa jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o żyzności gleby, a tym samym wpływających na wzrost roślin, jakość plonu oraz jego wysokość. Do najważniejszych funkcji próchnicy w glebie należy regulowanie pojemności kompleksu sorpcyjnego, regulacja stosunku wodno-powietrznego (retencja wody), relacji termicznych i reakcji redoks w glebie (tworzenie kompleksów), stabilizacja agregatów glebowych, nadawanie barwy i gęstości glebie, a także wpływ na poprawę aktywności biologicznej gleby [6, 17, 27, 51-53]. Dodatkowo, próchnica stanowi źródło energii dla

mikroorganizmów, stymuluje aktywność mikrobiologiczną gleby oraz zwiększa jej bioróżnorodność [6, 51, 54].

Głównymi składnikami próchnicy w glebie są wielkocząsteczkowe i amorficzne kwasy humusowe, tworzące tzw. swoiste substancje próchniczne, czyli kompleks bezpostaciowych substancji organicznych o barwie od żółtej poprzez brunatną do czarnej [48, 55-60]. Do kwasów humusowych, różnorodnych pod względem chemicznym, zalicza się kwasy huminowe (CKH), kwasy fulwowe (CKF) oraz huminy i ulminy (CH) [48, 49, 57, 61-64]. Substancje te powstają w procesie humifikacji, polegającym na procesach rozkładu materiału roślinnego oraz przebudowie i syntezie różnych związków organicznych prowadzących do powstania nowych substancji humusowych, czyli próchnicy [48, 49, 51, 57, 61, 63].

Kwasy huminowe to frakcja związków próchnicznych o barwie ciemnobrązowej do czarnej, które mogą być ekstrahowane z gleby tylko za pomocą rozpuszczalników alkalicznych (NaOH, KOH). Kwasy huminowe są nierozpuszczalne w wodzie w warunkach kwaśnych ( $\text{pH} < 2$ ), a więc w dużo mniejszym stopniu podlegają wymywaniu z gleby. Obok minerałów ilastych, kwasy huminowe są jednymi z ważniejszych elementów kompleksu sorpcyjnego gleby.

Kwasy fulwowe to frakcja związków próchnicznych o barwie żółtej do żółtobrązowej. Cząsteczki tych substancji są mniejsze, a ich budowa jest bardziej złożona od kwasów huminowych. Kwasy fulwowe cechują się wysoką zdolnością sorpcyjną – zwiększają zatrzymywanie jonów w kompleksie sorpcyjnym we wszystkich rodzajach gleb, co sprawia, że dostępność składników mineralnych dla roślin jest zwiększona. Frakcja ta ogranicza proces bielicowania gleb polegający na wypłukiwaniu tlenków żelaza, krzemionki, fosforu i manganu w głąb gleby, co pogarsza jej właściwości fizyczne i sprzyja wymywaniu składników pokarmowych poza obręb korzeni roślin. Kwasy fulwowe są rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH i w warunkach naturalnych szybko przemieszczają się w głąb gleby.

Huminy i ulminy to frakcja związków próchnicznych o barwie czarnej, nierozpuszczalna w wodzie w całym zakresie pH, prawie nierozpuszczalna w żadnych odczynnikach chemicznych. Huminy należą do najmniej zbadanych substancji próchnicznych.

Kwasy humusowe powstają w wyniku całkowitego rozłożenia substancji organicznej, która staje się łatwo przyswajalna dla roślin i korzystnie wpływa na mikroflorę glebową. Dla porównania, substancja organiczna zawarta w kompoście czy oborniku jest

w znacznej części zmineralizowana, a w niewielkiej humifikowana. Powstaje z niej niewielka ilość kwasów humusowych, ponieważ na proces całkowitego rozłożenia substancji organicznej potrzeba lat. Kwasy humusowe, określane często jako „czarne złoto”, są doskonałym, naturalnym, organicznym źródłem składników pokarmowych, mikroelementów i witamin.

Zwiększenie żyzności gleby przez kwasy humusowe następuje dzięki wysokiej zawartości tlenu, pojemności wymiany kationowej oraz ponadprzeciętnej pojemności wodnej. Dzięki właściwości sklejanie cząstek szkieletowych gleby w większe agregaty poprawiają i utrwalają one właściwości gleby tworząc tzw. strukturę gruzełkową, poprawiając stosunki powietrzne i zapobiegając utracie wody i składników pokarmowych, zwłaszcza na lekkich glebach piaszczystych, ale też przez rozluźnienie i napowietrzenie gleb ciężkich. Ma to miejsce za sprawą kwasów fulwowych, które dzięki właściwościom elektrodynamicznym rozdrabniają nadmiernie zagęszczone koloidy glebowe. W obecności kwasów fulwowych nawet bardzo wilgotna gleba zachowuje strukturę gruzełkową.

Zwiększając pojemność wodną gleby kwasy humusowe zmniejszają zagrożenie suszą. Mogą one zatrzymać 3-krotnie, a nawet 5-krotnie więcej wody niż same ważą i to w formie dostępnej dla roślin. Dzięki zwiększeniu ilości cząstek koloidalnych znacznie obniża się w glebie ilość niekorzystnych przestworów ponadkapilarnych, w których roztwór glebowy podlega prawom grawitacji i spływa do wód gruntowych. Natomiast zwiększa się znacznie ilość przestworów kapilarnych, które zatrzymują roztwór glebowy dostępny dla korzeni roślin. Na glebach lekkich zwiększa się więc retencja wody. Dzięki zwiększeniu zdolności koloidów do wiązania wody kwasy humusowe zapobiegają negatywnym zjawiskom pękania gleby, powierzchniowemu odpływowi wody czy erozji gleby ze względu na zwiększone zdolności koloidów do wiązania wody. Żyzne humusowe gleby mają ciemniejszy kolor, co zwiększa absorpcję energii słonecznej.

Kwasy huminowe tworzą kompleksy organiczno-mineralne z minerałami ilastymi, które poprawiają sorpcję gleby. Kwasy fulwowe mają większą niż kwasy huminowe zdolność sorpcyjną w stosunku do jonów metali (m.in. Mg, Mn, Fe, Al) oraz fosforu i uwalniają je w miarę zapotrzebowania roślin. Dzięki temu zawarte w nawozach składniki mineralne są zatrzymywane w strefie korzeniowej i zmniejsza się ich wypłukiwanie w głąb gleby. Na glebach lekkich kwasy humusowe ograniczają wypłukiwanie azotu i potasu (nawet o 50%), magnezu i wapnia. Mogą znacznie poprawić pobieranie fosforu (nawet o 60%), redukując jego wiązanie w glebie. Kwasy humusowe wpływają na zdolności buforowe gleb, regulując i stabilizując ich odczyn pH, pomimo działania czynników zakwaszających. W ten sposób

zapobiegają uwstecznianiu składników oraz umożliwiają przechodzenie ich w formy przyswajalne dla roślin. Posiadając zdolność wiązania nierozpuszczalnych jonów metali, tlenków i wodorotlenków powodują ich powolne uwalnianie sprzyjając zapotrzebowaniu roślin. Posiadają zdolność neutralizacji pH gleby oraz działają jako naturalny czynnik chelatujący jony metali w środowisku zasadowym, co może wpływać hamująco na pobieranie przez systemy korzeniowe roślin metali ciężkich jak kadm i ołów oraz ograniczają też ich wzajemne antagonizmy, a w ten sposób ułatwiają ich pobieranie przez system korzeniowy.

Próchnica jest też podstawowym źródłem azotu i fosforu, które w tej postaci są magazynowane w glebie. Biorąc pod uwagę te właściwości kwasów humusowych, można obniżyć dawki nawozów mineralnych bez negatywnych skutków na plony. Związki próchnicy są w stanie zmagazynować 4-12 razy więcej składników pokarmowych niż część mineralna gleby odpowiadając za 20-70% całkowitej pojemności sorpcyjnej gleby. Stosowanie intensywnego nawożenia doglebowego na stanowiskach ubogich w kwasy humusowe jest więc z pewnością mało efektywne.

Ważną cechą kwasów humusowych jest zdolność przekształcania mineralnych składników pokarmowych jak NPK i innych mikroelementów do form dostępnych dla roślin. Kwasy humusowe działają jak organiczne katalizatory wielu procesów biologicznych stymulując wzrost i namnażanie pożytecznych mikroorganizmów glebowych jak bakterie, grzyby i promieniowce. Szczególnie bakterie z rodzaju *Azotobacter* i *Nitrosomonas*, wpływają na polepszenie wymiany gazowej w glebie. Makro- i mikroorganizmy glebowe czerpią z substancji organicznej niezbędną energię i mineralne składniki pokarmowe. Gleby zasobne w próchnicę wyraźnie odznaczają się wyższą aktywnością biologiczną przyczyniając się do szybszej mineralizacji materii organicznej, na przykład resztek poźniwnych.

Obecnie większość gleb Polski jest uboga w próchnicę, przeważają gleby lekkie (35%) i bardzo lekkie (30%) [51, 65, 66]. W zależności od regionu kraju, gleby ubogie w próchnicę i słabo próchniczne (o zawartości mniejszej niż 2%), stanowią od 40% do 72% gruntów rolnych [65-67]. Zawartość próchnicy poniżej 3,5% uznaje się jako przejaw pustynnienia [51]. W przeciągu ostatnich 10 lat przez intensywne uprawy zawartość próchnicy w glebach polskich spadła o około 40% i jest najniższa wśród krajów Unii Europejskiej [65, 66]. Ubytek próchnicy w glebie wskazywano w Dyrektywie Glebowej [68] za jeden z głównych czynników powodujących jej degradację.

Zasadniczym czynnikiem regulującym zapas próchnicy w glebie jest racjonalny system uprawy, czyli odpowiedni system zmianowania, techniki uprawy gleby oraz nawożenie sprzyjające gromadzeniu się materii organicznej [65, 66]. Stosowanie nawozów

zawierających podstawowe pierwiastki biogenne – azot, fosfor i potas oraz pozostałe składniki mineralne znacząco przekłada się na środowisko oraz jakość gleb. Stosując wyłącznie nawozy mineralne można łatwo doprowadzić do przedawkowania tj. wprowadzenia do środowiska glebowego dużych ilości składników mineralnych, większych niż wynika to z zapotrzebowania roślin na składniki pokarmowe. Obniża się wówczas jakość gleby i intensyfikuje wypłukiwanie składników pokarmowych. Zabiegi uprawowe i ograniczone stosowanie nawozów naturalnych powodują również szybką mineralizację gleby oraz straty próchnicy [48, 69-72]. Uprawa roślin okopowych, przemysłowych i zbóż działa ujemnie na bilans glebowej materii organicznej. Z kolei uprawa roślin motylkowych wieloletnich i niektórych traw – dodatnio. Płodozmiany o dużym udziale roślin okopowych pozostawiają małą masę resztek poźniwnych o niskim współczynniku humifikacji, a to może prowadzić do spadku ilości próchnicy.

Jednym z rozwiązań ograniczających niekorzystne procesy obniżania zawartości próchnicy, straty makro- i mikroelementów, a co za tym idzie degradacji gleb, jest dostarczanie substancji organicznej (np. w postaci nawozów organicznych zawierających kwasy humusowe) wraz z nawozami mineralnymi. Wzbogacaniu gleby w materię organiczną służą poszukiwania i badania nowych, bezpiecznych dla środowiska i człowieka źródeł glebowej materii organicznej [46, 48]. Jednym z takich źródeł może być węgiel brunatny w postaci miazgi, w formie nawozów organiczno-mineralnych bądź innych preparatów produkowanych na jego bazie [48, 52, 67, 73-83]. Węgiel brunatny, zawierający do 30% kwasów humusowych, z uwagi na łatwą i dużą dostępność w Polsce oraz szczególne właściwości fizykochemiczne, może pełnić istotną rolę jako organiczny materiał nawozowy. Poza węglem brunatnym, źródłem materii organicznej mogą być nawozy organiczno-mineralne oparte na torfie i leonardytach [48, 84-89]. Leonardyty to kopalina stanowiąca formę pośrednią między torfem a węglem brunatnym, która powstawała przez miliony lat beztlenowego rozkładu resztek roślinnych. Według najnowszych badań [89] leonardyty zawierają ponad 50% kwasów humusowych, a ich aktywność jest 5-krotnie wyższa od tych pochodzących z innych źródeł, takich jak obornik czy kompost.

Prace badawcze dotyczące oceny możliwości wykorzystania krajowych węgli brunatnych jako źródła kwasów huminowych były prowadzone w ostatnich latach w Polsce [53, 90-93]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania węgla brunatnego jako istotnego komponenta nawozów organiczno-mineralnych i głównego składnika preparatów humusowych.

Poprzez ekstrakcję kopaliny, leonardytu czy węgla brunatnego do postaci gęstej cieczy bądź do postaci stałej pozyskuje się obecnie kwasy humusowe do sprzedaży rynkowej. Natomiast opracowanie i wdrożenie technologii wytwarzania nawozów organiczno-mineralnych opartych na nawozach NPK i zawierających substancje organiczne (np. węgiel brunatny, leonardyt lub torf) leży w obszarze zainteresowań polskiego przemysłu nawozowego.

#### **4. Technologie produkcji nawozów granulowanych**

Nawozy granulowane są najczęściej stosowanym środkiem wspomaganym wzrostu roślin i znacząco podnoszącym wydajność zbiorów rolnych. Kluczową rolę odgrywają nawozy mineralne wieloskładnikowe, przede wszystkim z uwagi na aspekt ekonomiczny. Znacznie większe koszty produkcji nawozów wieloskładnikowych w porównaniu z nawozami prostymi lub płynnymi wynikają ze stosowania bardziej skomplikowanych technologii i z wykorzystywania zróżnicowanych surowców. Niemniej jednak, dzięki wysokiej koncentracji składników odżywczych oraz funkcjonalnej formie granulatu, koszty stosowania takich nawozów w przeliczeniu na czysty składnik pokarmowy są mniejsze niż w przypadku innych nawozów. Poprzez granulację uzyskuje się produkt o uformowanym jednolitym w dopuszczalnym zakresie kształcie i rozmiarze. W pewnym, choć ograniczonym zakresie, np. rodzajem surowców, można wprowadzić do granulatu wiele różnorodnych składników odżywczych, zarówno makro- jak i mikroelementowych. Każda pojedyncza granula zawiera wszystkie składniki w określonym stosunku oraz zapewnia wysoką jakość i optymalną charakterystykę fizyczną. Materiał granulowany, dzięki swojej odpowiednio wytrzymałej strukturze ułatwia wszelkie operacje załadunkowe, transportowe i wyładunkowe. Materiały granulowane wykazują również znacznie mniejszą tendencję do zbrylania niż np. materiały pyliste. Z uwagi na trwałość struktury posiadają dłuższy termin przydatności i bez większych problemów mogą być transportowane w dowolne miejsce na świecie, podczas, gdy nawozy płynne charakteryzują się istotnymi ograniczeniami. Postać granulatu znacznie ułatwia proces równomiernej aplikacji nawozu podczas rozsiewania na polu. Obecnie stosowane siewniki, w zależności od wytrzymałości statycznej granuli, pokrywają przy jednym przejeździe znaczny obszar, a w przypadku wysokiej koncentracji składników dawka na danej powierzchni jest znacznie mniejsza niż w przypadku mniej skoncentrowanych nawozów.

Rosnące zapotrzebowanie rolnictwa na nawozy, które dostarczałyby zróżnicowanych składników pokarmowych roślin powoduje, że znaczącą grupę nawozów na rynku stanowią granulowane nawozy wieloskładnikowe NPK. Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

jest dominującym wytwórcą tego typu nawozów na rodzimym rynku oraz znaczącym udziałowcem w rynku europejskim, jak również producentem zaznaczającym swoją obecność na rynku światowym. GA ZCh „Police” SA stosuje dwie technologie wytwarzania nawozów granulowanych, dzięki czemu możliwa jest produkcja szerszej gamy nawozów z wykorzystaniem różnorodnych surowców. Produkcja nawozów NPK z wykorzystaniem obu technologii umożliwia wprowadzanie do produktu nawozowego również składników drugorzędowych i mikroskładników odżywczych.

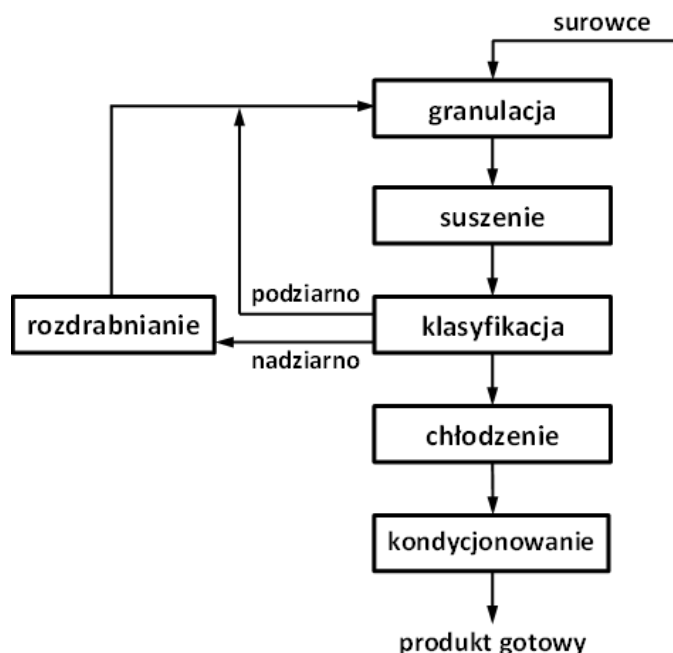
W GA ZCh „Police” SA funkcjonują trzy instalacje, które mogą produkować granulowane nawozy wieloskładnikowe należące do kategorii PFC 1. Podstawowym wymogiem według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego [12], jakie musi spełniać nawóz tego typu, jest zawartość więcej niż jednego makroskładnika pokarmowego (azot, fosfor, potas) w ilości nie mniejszej niż: 3% azotu, 3% całkowitego pięciotlenku fosforu i 3% tlenku potasu. Do tej grupy nawozów należą więc nawozy zawierające wszystkie trzy składniki NPK jak również nawozy dwuskładnikowe typu NP, PK, NK.

#### **4.1. Podstawy fizykochemiczne procesu granulacji**

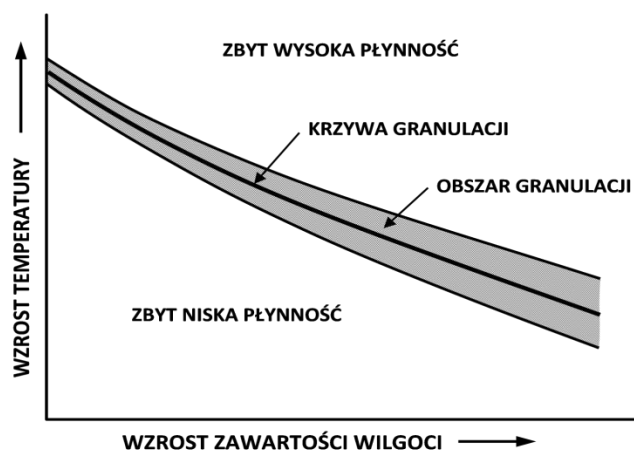
Granulacja jest szeroko wykorzystywanym procesem w produkcji nawozów. Celem granulacji jest połączenie i skoncentrowanie odpowiednich składników w jednorodnej formie oraz nadanie jej wymaganych właściwości fizycznych, takich jak kształt, odpowiednia wielkość cząstek, ich wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie i ścieranie, tendencja do zbrylania itp. Otrzymywanie odpowiedniego produktu nie odbywa się tylko przez samą fazę formowania granulatu, ale przez różne inne etapy procesu, takie jak przygotowanie surowców (kruszenie, tworzenie zawrotu, rozdrabnianie zawrotu, inicjowanie reakcji chemicznych) suszenie materiału pogranulacyjnego, jego klasyfikowanie na produkt i zawrót, chłodzenie produktu i na koniec jego kondycjonowanie. Na Rys. 3 przedstawiono ideowy schemat procesu granulacji [94].

Charakterystyczną cechą procesów granulacji nawozów jest zawrót materiału produkcyjnego. W wyniku separacji materiału o odpowiedniej wielkości, materiał który nie został dostatecznie zgranulowany (jako frakcja drobna) oraz materiał, który zgranulował się nadmiernie (frakcja nadziarna), są zawracane w celu ponownego uformowania. Zawrócona frakcja nadziarna jest wcześniej rozdrabniana. W celu utrzymania odpowiednich parametrów granulacji zawracana może być również część frakcji właściwej. Dla każdej granulowanej mieszaniny istnieje odpowiedni zakres wilgotności i temperatury, w którym proces granulacji odbywa się w sposób stabilny, a uzyskiwany granulaty odznaczają się pożądanym uziarnieniem.

Wpływ temperatury oraz wilgotności mieszaniny na proces granulacji przedstawiono na Rys. 4. Optymalne warunki granulacji leżą na tak zwanej krzywej granulacji, a niewielkie odstępstwa parametrów procesu w obszarze granulacji nie mają istotnego wpływu na jakość uzyskiwanego produktu [94].



Rys. 3. Schemat ideowy procesu granulacji nawozów.



Rys. 4. Wpływ temperatury oraz zawartości wilgoci na proces granulacji nawozów [94].

Wpływ na temperaturę panującą w granulatorze ma przede wszystkim temperatura oraz ilość wprowadzanych surowców, materiału zawracanego, wody oraz ilość wytwarzanego ciepła reakcji chemicznych. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rozpuszczalność substancji, co z kolei zwiększa ilość fazy ciekłej. Należy przy tym pamiętać, że woda, wprowadzana wraz z surowcami stałymi również w postaci krystalicznej, w wyniku reakcji

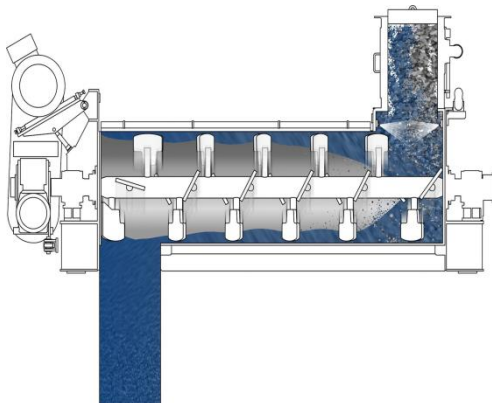


chemicznych może zostać uwolniona i będzie zachowywać się jak woda fizyczna. Ponadto może dochodzić do różnego typu reakcji chemicznych, których produktami mogą być substancje ciekłe lub gazowe, co będzie wpływało na płynność układu, a tym samym stabilność granulacji [95].

#### 4.2. Granulatory stosowane w produkcji nawozów mineralnych

Biorąc pod uwagę rozwiązania aparaturowe można wyszczególnić następujące główne typy granulatorów stosowanych w produkcji nawozów mineralnych: mieszarkowy (Rys. 5a), bębnowy (Rys. 5b), talerzowy (Rys. 5c), granulator kompaktujący (Rys. 5d) oraz wieża granulacyjna (Rys. 5e). W pierwszych trzech typach granulatorów zachodzi granulacja mechaniczna nawozów, która polega na wytwarzaniu granul na drodze łączenia zawrotu i surowców stałych z surowcem w postaci pulpy, płynnej zawiesiny lub w postaci surowców ciekłych (np. woda, kwasy) i gazowych (np. para wodna, amoniak gazowy). Granulacja przez kompaktowanie to również granulacja mechaniczna, ale polegająca na łączeniu w zwartą strukturę materiałów rozdrobionych za pomocą trwałych, kohezyjnych wiązań powstałych pomiędzy cząstkami w wyniku prasowania. Z kolei w wieży granulacyjnej mechanizm granulacji nawozów polega na wytworzeniu kropeł ze stopu (z ewentualnymi dodatkami), zestaleniu ich podczas swobodnego opadania w przeciwnym kierunku powietrza, chłodzeniu, sortowaniu oraz kondycjonowaniu.

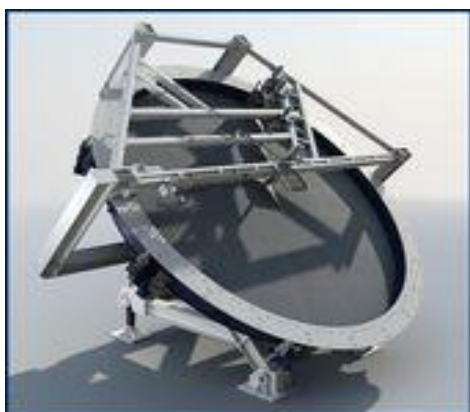
a)



b)



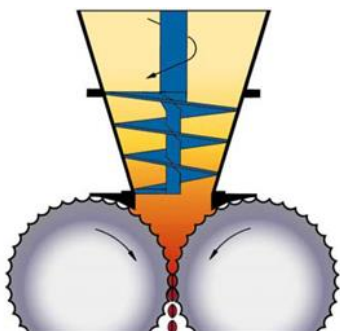
c)



e)



d)

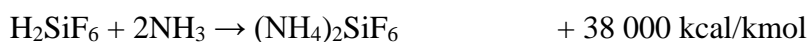


Rys. 5. Granulatory różnego typu: a) mieszarkowy, b) bębnowy, c) talerzowy, d) granulator kompaktujący, e) wieża granulacyjna.

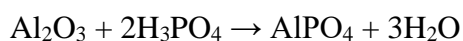
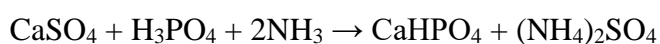
#### 4.2.1. Granulacja mechaniczna w granulatorze mieszarkowym

Mechanizm granulacji mechanicznej zachodzącej w granulatorze mieszarkowym zostanie omówiony na przykładzie technologii DORR-OLIVER, stosowanej w produkcji nawozów typu NPK na Instalacji Wydziału Nawozów w GA ZCh „Police” SA, której schemat ideowy przedstawiono na Rys. 6.

Proces DORR–OLIVER polega na neutralizacji kwasu fosforowego i siarkowego gazowym amoniakiem. Składniki reagują w saturatorze, w kontrolowanych warunkach, w celu uzyskania mieszaniny o odpowiednim dla produkowanego nawozu stosunku molowym  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ :



Stosowany kwas fosforowy zawiera pewną ilość zanieczyszczeń, stąd zachodzą równocześnie inne reakcje chemiczne, jednak o mniejszym znaczeniu:

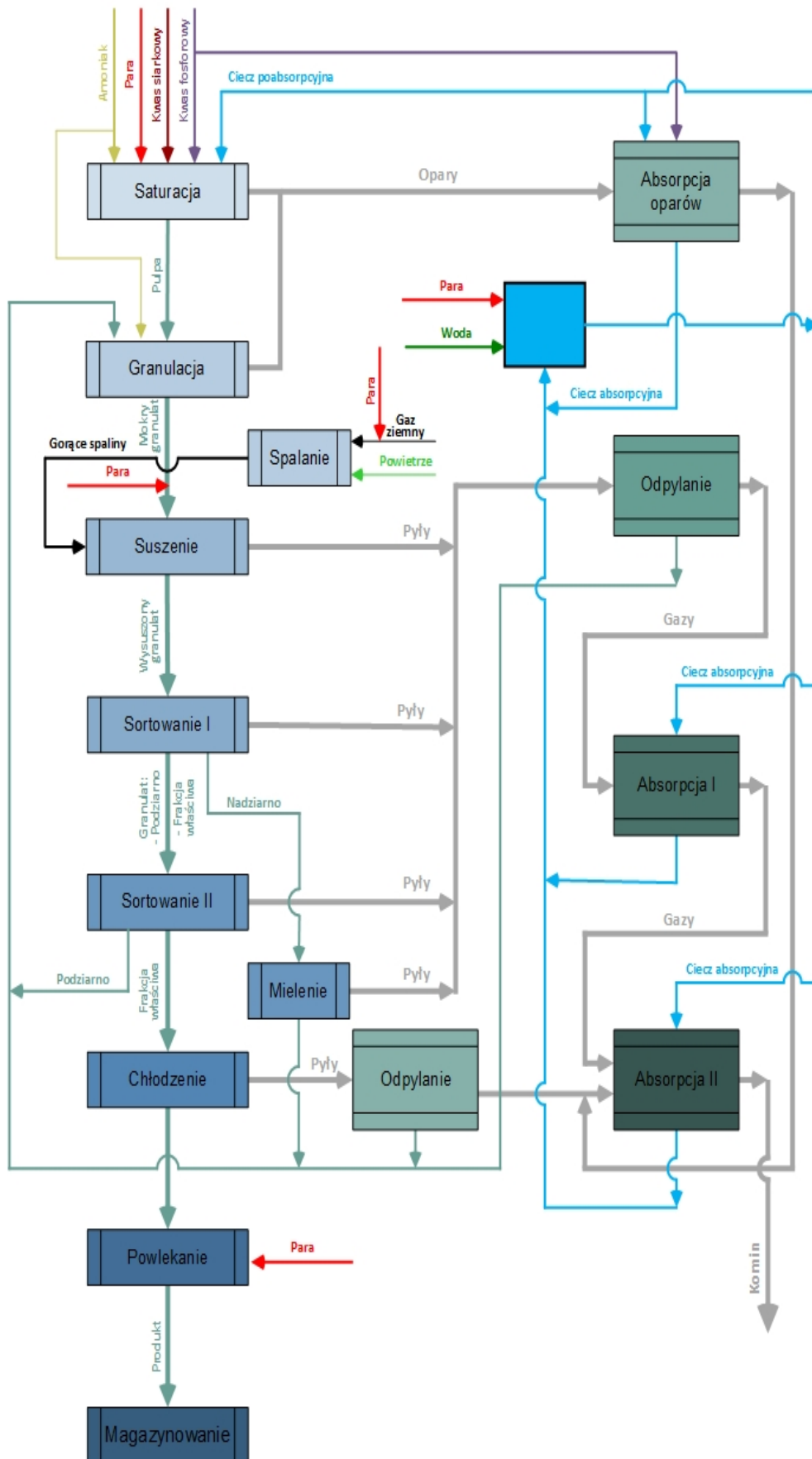


Powstała mieszanina siarczan(VI) amonu i fosforanów jedno- oraz diamonowych, nazywana dalej pulpą MAP, podawana jest do granuladora mieszarkowego (Rys. 5a), gdzie jest rozlewana na zawrót przy pomocy korytka rozlewczego. Do mieszalników doprowadzane są również sól potasowa (KCl) i/lub magnezyt w ściśle określonych wielkościach, które wprowadzane są do strumienia zawrotu poprzez wagi i przenośniki. W mieszalnikach granulacja przebiega przy intensywnym mieszaniu składników, na drodze dwóch mechanizmów. Pierwszy mechanizm powstawania granulek polega na stopniowym narastaniu kolejnych warstw krzepnących rozpuszczonych surowców. Zawrócone mniejsze granule pokrywane są warstwą rozpuszczonych w pulpie surowców stałych. W efekcie procesu na granulach przybywa kolejnych warstw. Takiemu mechanizmowi tworzenia granul sprzyja wyższa zawartość wody w pulpie oraz wyższy stosunek molowy amoniaku do kwasu fosforowego(V). Negatywnym skutkiem jest większe zużycie mediów energetycznych niezbędnych do wysuszenia granulatu. Powstałe granule mają kształt sferyczny i odznaczają się większą odpornością mechaniczną na zgniatanie i ścieranie.

Drugi mechanizm powstawania granulek zachodzi w wyniku agregacji małych cząstek surowców stałych zawrotu. Granule powstają w wyniku łączenia się cząstek surowców stałych oraz zawrotu mniejszych przez szybko krystalizującą pulpę, które w tym procesie jest czynnikiem łączącym wszystkie surowce, czyli tzw. lepiszczem. Wytworzone granule odznaczają się niższą wytrzymałością mechaniczną na zgniatanie oraz zdecydowanie

niższą wytrzymałością na ścieranie. Granule mają nierówny kształt, są kanciaste. W wyniku sił mechanicznych nierówne krawędzie ulegają łatwemu wykruszeniu. Takim mechanizmowi tworzenia granul sprzyja niższa zawartość wody w pulpie oraz niższy stosunek molowy amoniaku do kwasu fosforowego(V). Negatywnym skutkiem jest zdecydowanie większa tendencja do zarastania suszarni oraz granulatorów. Pozytywnym efektem jest mniejsze zużycie mediów energetycznych. W praktyce proces granulacji zachodzi jednocześnie według obu mechanizmów. Dąży się przy tym do minimalizacji zużycia gazu ziemnego w etapie suszenia, zapobieganiu zarastania suszarni, a przede wszystkim do uzyskania granulatu o jak najwyższej jakości.

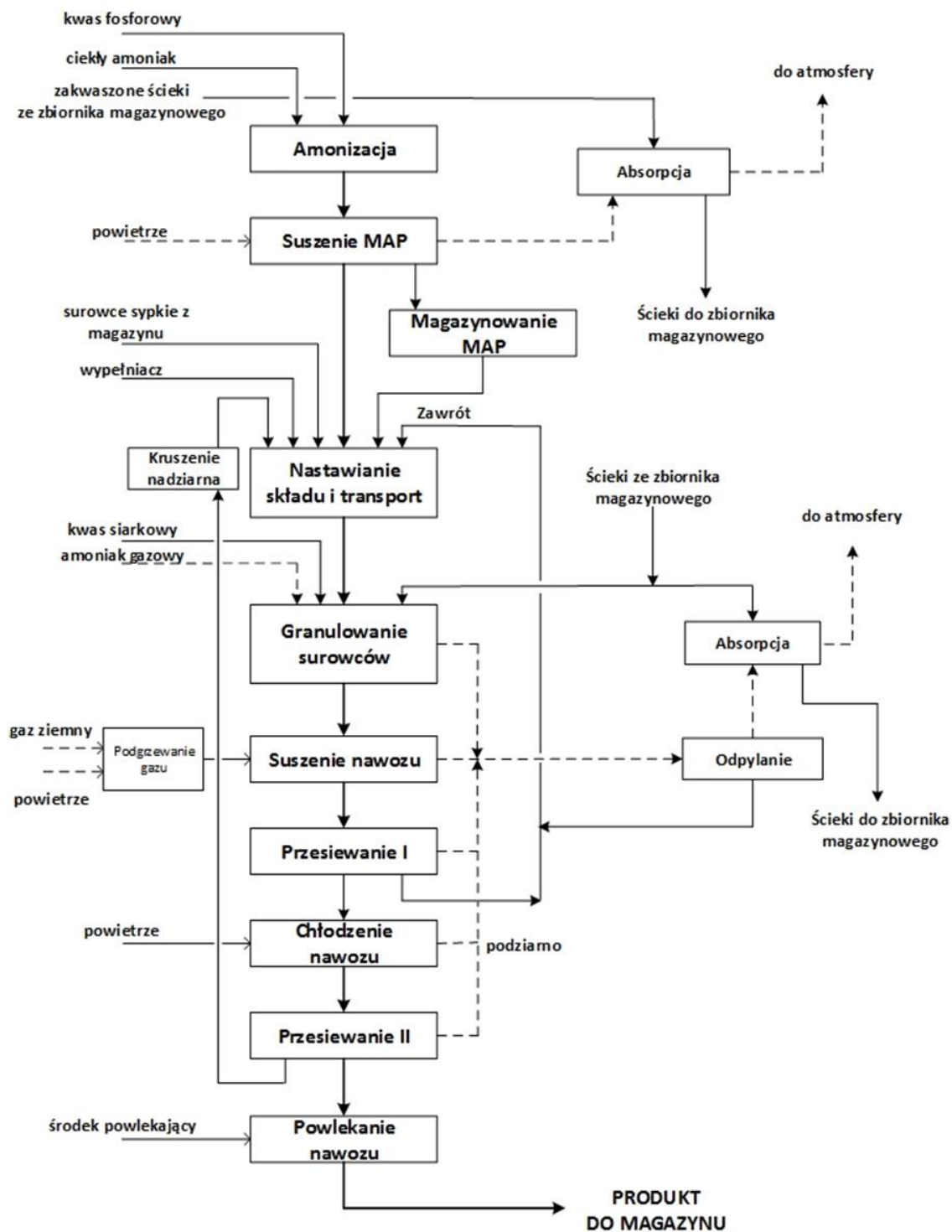
Wilgotny granulak, zawierający między 4-6% wag. wilgoci, wprowadzany jest zsytem aeracyjnym do obrotowej suszarni współprądowej. Grubsze bryły rozbijane są w suszarni w jej części wyładowczej, wyposażonej w obrotowy ruszt pomagający w kruszeniu cząstek. Po wysuszeniu nawóz kierowany jest na dwie sekcje sit w celu wydzielenia z granulatu frakcji właściwej, tzn. mieszczącej się w przedziale średnicy ziarna 2-5 mm. Pierwsza sekcja to sita pierwotne, mające za zadanie rozdzielić strumień granulatu na nadziarno o średnicy powyżej 5 mm, kierowane na młyny młotkowe, oraz na podziarno o średnicy 0-5 mm, kierowane na sita wtórne. Sita wtórne rozdzielają frakcję właściwą o rozmiarze 2-5 mm, podawaną na chłodnicę obrotową oraz podziarno 0-2 mm kierowane do zawrotu. Podziarno, nadziarno po zmieleniu oraz część frakcji właściwej zawracane są z powrotem do granulatorów. Frakcja właściwa kierowana jest na chłodnicę obrotową, gdzie w końcowej części jest powlekana środkiem antyzbrylającym. Kondycjonowany i powleczony nawóz jest kierowany do magazynu. Ponieważ produkcja odbywa się przy udziale powietrza atmosferycznego to powstałe gazy procesowe są poddawane oczyszczaniu, a wychwycone substancje zawracane są z powrotem do produkcji. W wyniku reakcji chemicznych amoniaku z kwasem fosforowym(V) oraz kwasem siarkowym(VI) wydziela się część niezwiązanego amoniaku, która wychwytywana jest w systemie absorpcji składającej się z węzła pierwszej absorpcji oparów a następnie z węzła absorpcji drugiej, zwanej wtórną. Powstające gazy procesowe z pozostałych etapów produkcji, głównie suszenia, chłodzenia, przesiewania kierowane są najpierw na system oczyszczania mechanicznego w cyklonach, gdzie usuwane są pyły, a następnie do dwustopniowego systemu absorpcji gdzie wychwytywane są pozostałe pyły oraz niewielkie ilości amoniaku. Gazy po oczyszczeniu kierowane są do komina, ciecze poabsorpcyjne trafiają ostatecznie do procesu granulacji, podobnie jak wychwycone pyły z cyklonów.



Rys. 6. Schemat blokowy procesów technologicznych w technologii DORR-OLIVER.

#### 4.2.2. Granulacja mechaniczna w granulatorze bębnowym

Granulacja mechaniczna z wykorzystaniem bębna granulacyjnego zostanie omówiony na przykładzie technologii FISIONS, stosowanej w produkcji nawozów typu NPK na Instalacji Wydziału Nawozów w GA ZCh „Police” SA, której schemat ideowy przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Schemat blokowy procesów technologicznych w technologii FISIONS.



Pierwszym etapem procesu produkcji nawozów w technologii FISIONS jest wytwarzanie MAP-u lub siarczanu(VI) amonu. Proces ten odbywa się w umieszczonym na szczycie wieży rozpyłowej reaktorze rurowym, który zasilany jest kwasem fosforowym(V) (lub kwasem siarkowym(VI)) o odpowiednim stężeniu oraz ciekłym amoniakiem. W wyniku reakcji powstaje diwodorofosforan(V) amonu MAP (lub siarczan amonu). MAP i siarczan amonu są surowcami wykorzystywanymi w procesie wytwarzania nawozów wieloskładnikowych jako źródło fosforu (MAP) oraz azotu (MAP i siarczan amonu). Konstrukcja instalacji sprawia, że w węźle może być wytwarzany tylko jeden produkt – stąd produkcja MAP-u i siarczanu amonu odbywa się zamiennie. Podczas opadania MAP-u (lub siarczanu amonu) w wieży rozpyłowej następuje jego ochłodzenie powietrzem z jednoczesnym odparowaniem wody z układu. Wieża rozpyłowa posiada naturalny ciąg kominowy. Zawartość wody w produkcie jest zależna od wielu czynników, między innymi od stężenia kwasów oraz ich czystości. Wychłodzony produkt w postaci małych zaokrąglonych granulek o średnicy od 0,1 do 0,5 mm gromadzi się na dnie wieży zaopatrzonej w zgarniak, który zbiera materiał i kieruje na przenośnik taśmowy. Z przenośnika półprodukt może być kierowany do magazynu lub bezpośrednio na instalację nawozową jako surowiec do wytworzenia nawozów NPK.

Surowcami i półproduktami do produkcji nawozów NPK są: mocznik, kwas siarkowy, amoniak, sól potasowa (chlorek potasu), MAP, siarczan amonu, siarczan potasu, magnezyty, mieszanki mikroelementowe oraz barwniki. Zasada procesu otrzymywania nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem bębna granulacyjnego polega na zmieszaniu w granulatorze odpowiednich ilości surowców stałych i zawrotu w obecności składników płynnych: kwasu siarkowego, gazowego amoniaku i cieczy poabsorpcyjnych. Płynne składniki podawane są do granulatora za pomocą specjalnych dysz, które podczas pracy znajdują się w złożu granulacyjnym. W wyniku reakcji amoniaku i kwasu siarkowego powstaje siarczan amonu, który razem z cieczami poabsorpcyjnymi zawierającymi rozpuszczone składniki nawozowe stanowi lepiszczkę łączącą wszystkie stałe składniki nawozu. W wyniku obrotów bębna granulacyjnego, przesypujące się surowce stałe łączą się w granule w obecności lepisczki powstającej w wyniku reakcji chemicznej. Granulat z bębna granulacyjnego wpada grawitacyjnie do suszarni bębnowej, gdzie po dogranulowaniu jest suszony współprądowo mieszanką gorącego powietrza i spalin. Granulat po suszeniu zawiera ok. 0,6-1,5% wag. wilgoci i jest podawany na sita wstępne (tzw. gorące), gdzie oddzielana jest frakcja właściwa i nadziarno od podziarna. Nadziarno i frakcja właściwa kierowane są do chłodnicy bębnowej, gdzie chłodzone są w strumieniu powietrza. Następnie

kierowane są na sita produktu (tzw. zimne), gdzie ostatecznie zostaje oddzielona frakcja właściwa od nadziarna i podziarna mogącego wytworzyć się podczas transportu i chłodzenia. Podziarno kierowane jest bezpośrednio do zasobnika zawrotu, natomiast nadziarno na kruszarki, skąd po rozdrobnieniu również kierowane jest do zasobnika zawrotu. Frakcja właściwa transportowana jest do obrotowego bębna powlekającego, gdzie natryskiwana jest substancją powlekającą. Gotowy produkt kierowany jest do magazynu produktu. Ponieważ cały proces produkcji odbywa się z wykorzystaniem powietrza atmosferycznego (np. suszenie i chłodzenie MAP-u w wieży rozpyłowej, suszenie granulatu gorącym powietrzem, chłodzenie nawozu), to wszystkie gazy odlotowe ze wszystkich etapów produkcji kierowane są do systemu oczyszczania, składającego się z cyklonów odseparowujących z powietrza pyły oraz skrubców zasilanych wodą wymywającą lotne substancje, takie jak np. amoniak. Ciecze poabsorpcyjne kierowane są następnie do granulatora jako czynnik zwiększający płynność układu granulacyjnego.

#### 4.2.3. Granulacja mechaniczna w granulatorze talerzowym

Granulacja mechaniczna w granulatorze talerzowym (Rys. 5c) polega na aglomeracji cząstek w wyniku ruchu wsadu. Wsad przesypuje się w obrotowym talerzu, zazwyczaj zainstalowanym pod pewnym kątem. Dla surowców w postaci proszkowej bądź pylistej, produkcja granulatu wymaga dostarczenia do wsadu odpowiedniej ilości cieczy zwilżającej lub lepiszcza. Fundamentalne znaczenie na przebieg procesu granulowania talerzowego, a w konsekwencji na właściwości fizykochemiczne otrzymanego granulatu, mają zjawiska i przemiany zachodzące na granicy faz mediów uczestniczących w ruchu przesypowym zwilżanego złoża materiału. Mechanizmy powstawania zarodków i wzrostu aglomeratów zależą od właściwości obu mediów biorących udział w procesie, a także od parametrów konstrukcyjnych urządzenia i warunków prowadzenia procesu [96]. Ze względu na stosunkowo niskie wymagania inwestycyjne i eksploatacyjne, metoda granulacji w granulatorze talerzowym cieszy się coraz większym zainteresowaniem.

#### 4.2.4. Granulowanie mechaniczne metodą kompaktowania

Granulacja proszków przez prasowanie (kompaktowanie), a więc zagęszczanie wskutek działania sił zewnętrznych, polega na tworzeniu zwartej struktury substancji za pomocą trwałych, kohezyjnych wiązań powstałych pomiędzy cząstkami po prasowaniu. Otrzymany w wyniku zagęszczania brykiet (płytką, wstęgą) poddaje się rozdrobnieniu i kieruje do przesiewaczy w celu oddzieleniu określonej frakcji, będącej gotowym produktem. Mechanizm powstawania aglomeratów jest dosyć złożony i zależy od wartości siły



prasowania. Podstawowy proces granulacji, realizowanej tym sposobem, składa się z następujących operacji: dozowanie i mieszanie składników (czasem wstępne zagęszczanie), prasowanie, rozdrabnianie, przesiewanie. Podziarno jest zawracane do miejsca mieszania, nadziarno do rozdrabniania. Zaletą metody prasowania jest to, iż przy braku wymagań dotyczących kształtu cząstek, może być stosowana z powodzeniem do prawie wszystkich materiałów [97, 98].

#### 4.2.5. Granulacja fluidalna

Granulacja w złożu fluidalnym polega na natryskiwaniu roztworu surowca na fluidyzowane cząsteczki i wysychaniu na ich powierzchni zewnętrznej, warstwa po warstwie, powiększając w ten sposób ich rozmiary. Małe cząstki, niezbędne do utrzymania struktury granulatu, wytwarzane są samoistnie w trakcie procesu, konieczne jest jedynie doprowadzenie płynnego środka wiążącego - lepiszcza. W zależności od założeń procesowych możliwe jest doprowadzanie stałych surowców w postaci proszku lub drobnych cząstek, które mogą być jednocześnie związane ze strukturą granulatu lub stanowić bazę do kształtowania nowego granulatu. Granulacja fluidalna realizowana jest przez nawilżanie i jednoczesne suszenie kolejnych warstw granulatu. Z załączków granulatu powstaje granulak przypominający kształtem łuski cebuli. Wytworzone w taki sposób granulaty posiadają zwartą powierzchnię zewnętrzną o wysokiej odporności na ścieranie, są bezpyłowe, trwałe, stabilne w czasie magazynowania i mają kompaktową, jednorodną strukturę. Powlekanie takie chroni substancje aktywne przed np. negatywnym wpływem warunków zewnętrznych w transporcie, magazynowaniu czy w trakcie nawożenia [99].

#### 4.2.6. Granulacja wieżowa

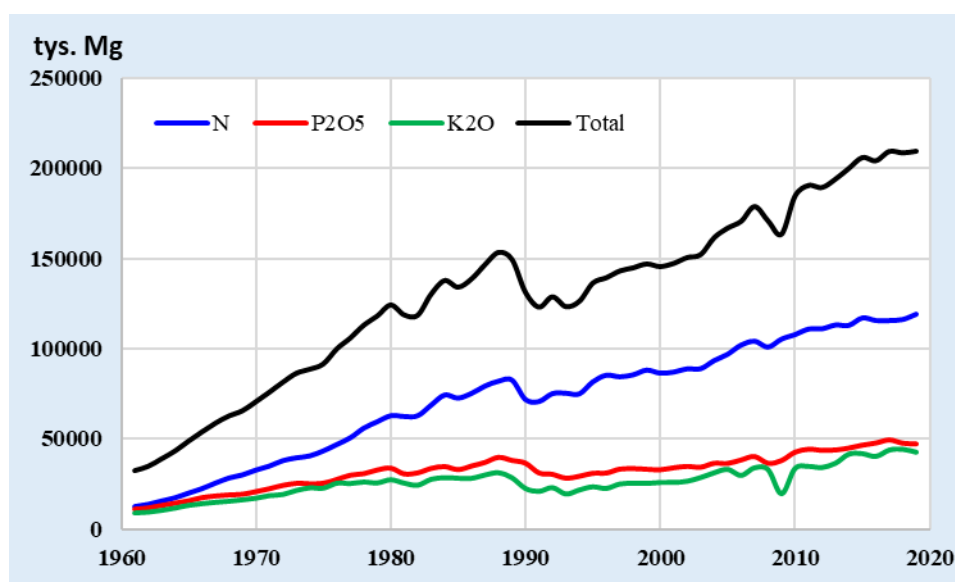
Granulacja wieżowa nawozów polega na wytworzeniu kropeł ze stopu (opcjonalnie z dodatkami), oraz zestaleniu ich podczas swobodnego opadania w przeciwprądowym strumieniu powietrza. Produkt usuwany jest z tacy u podstawy wieży (Rys. 5e) za pomocą zgarniaka, leja stożkowego lub złoża fluidalnego na przenośnik taśmowy. Granulat jest chłodzony, frakcjonowany, a frakcja właściwa jest odprowadzana do magazynu po powleczeniu środkiem antyzbrylającym. Granulat otrzymywany metodą wieżową, w porównaniu do produktu uzyskiwanego na drodze granulacji mechanicznej, posiada gorsze właściwości, w szczególności fizykochemiczne. Granulacja wieżowa jest również bardziej uciążliwa dla środowiska poprzez emisję pyłów do atmosfery. Zwykle uzyskiwany granulak ma stosunkowo mały rozkład granulacji. Zazwyczaj średnica ok. 95-98% granulatu mieści się w przedziale 1,6-2,0 mm.

## 5. Rynek nawozowy

### 5.1. Światowy rynek nawozowy

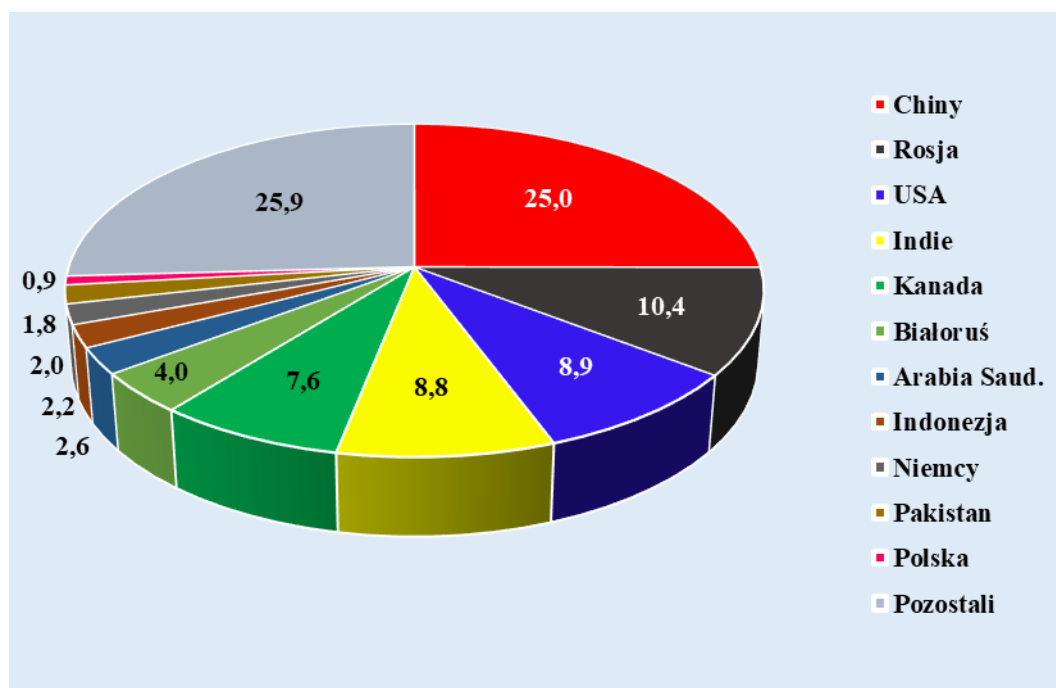
Jak zauważono we Wstępie, intensywny rozwój przemysłu nawozowego i produkcji nawozów mineralnych przypada na drugą połowę XX wieku. Światowa produkcja nawozów mineralnych w 1900 r. wynosiła około 2 mln Mg i wzrosła 10-krotnie w ciągu 50 lat, by osiągnąć poziom 22 mln Mg w roku 1955 [100]. W ciągu następnych ponad 60 lat produkcja wzrosła ponownie około 10-krotnie i osiągnęła poziom 210 mln Mg w 2019 r. (w przeliczeniu na N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i K<sub>2</sub>O) [100]. Dynamiczny wzrost produkcji nawozów (Rys. 8) charakteryzował się dramatycznym załamaniem na początku lat 90-tych, będącym skutkiem przeobrażeń w Europie Środkowo-Wschodniej oraz istotnym wyhamowaniem pod koniec pierwszej dekady XXI wieku, spowodowanym kryzysem finansowym 2008 roku. Prognozuje się około 1% wzrost produkcji i konsumpcji nawozów mineralnych do 2025 roku [101], jednakże prognozy te mogą być obecnie obciążone dużym błędem z powodu wojny w Ukrainie, jej przebiegu i konsekwencji dla Europy i Świata.

Największy udział w produkcji nawozów mineralnych mają nawozy zawierające azot, których produkcja w 2019 roku osiągnęła poziom 120 mln Mg. Nawozy zawierające fosfor i potas są produkowane w dużo mniejszych ilościach i ich produkcja w 2019 roku osiągnęła poziom odpowiednio 47 i 43 mln Mg (Rys. 8).



Rys. 8. Światowa produkcja nawozów mineralnych (opracowanie własne na podstawie danych IFA [100]).

Zestawienie dziesięciu państw wytwarzających około 75% światowej produkcji nawozów przedstawiono na Rys. 9. Największym producentem nawozów mineralnych są Chiny (53 mln Mg, 25% produkcji światowej), choć ich udział w produkcji światowej zmalał w ciągu ostatniej dekady o około 5% (2010, 30%). W zestawieniu umieszczono również Polskę, która wytwarza około 3,2% produkcji światowej nawozów.



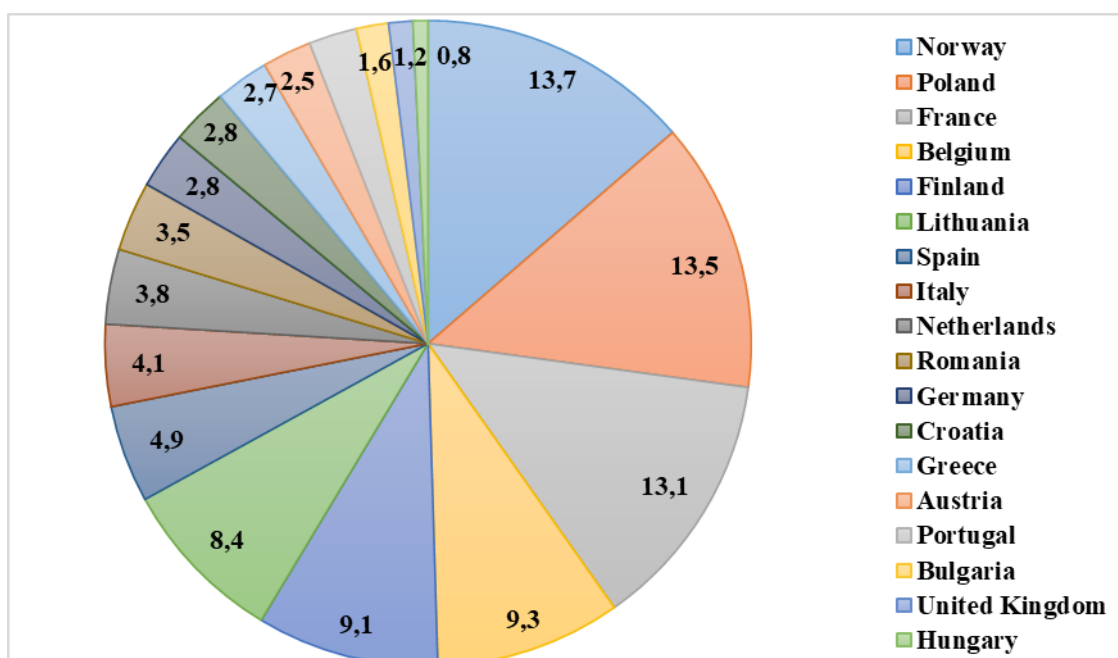
Rys. 9. Zestawienie państw produkujących największe ilości nawozów mineralnych (opracowanie własne na podstawie danych IFA [100]).

## 5.2. Rynek nawozów NPK w Europie

Zestawienie krajów Unii Europejskiej oraz krajów stowarzyszeniowych produkujących nawozy NPK przedstawiono w Tabeli 1, natomiast udział procentowy poszczególnych krajów w rynku nawozów NPK zaprezentowano na Rys. 10 [102]. Całkowita wielkość produkcji nawozów NPK krajów europejskich to 18,7 mln Mg. Największym producentem europejskim nawozów NPK jest Norwegia, natomiast Polska zajmuje drugie miejsce, z niewiele mniejszą produkcją wynoszącą około 2,5 mln Mg, co stanowi 13,5% produkcji europejskiej.

Tabela 1. Wielkość produkcji nawozów NPK w krajach UE i krajach stowarzyszeniowych.

	Kraj	Wydajność roczna [tys. ton]		Kraj	Wydajność roczna [tys. ton]
1	Norway	2 550	10	Romania	650
2	Poland	2 520	11	Germany	530
3	France	2 436	12	Croatia	530
4	Belgium	1 735	13	Greece	500
5	Finland	1 700	14	Austria	460
6	Lithuania	1 560	15	Portugal	450
7	Spain	910	16	Bulgaria	300
8	Italy	765	17	United Kingdom	225
9	Netherlands	700	18	Hungary	140



Rys. 10. Udział procentowy krajów Unii Europejskiej i stowarzyszeniowych w rynku nawozów granulowanych NPK (opracowanie własne na podstawie danych IHS [102]).

W Europie można wymienić 48 firm produkujących nawozy NPK, które zajmują się rzeczywistą produkcją granulowanych nawozów NPK, a nie mieszaniem komponentów i konfekcjonowaniem mieszanek (bulk-blendingiem). Spośród tych firm tylko 6 charakteryzuje się produkcją przekraczającą 1 mln ton rocznie: Yara Norge A.S. w Norwegii, Yara Suomi Oy w Finlandii, GA ZCh „Police” SA, Timac Agro S.A.S. we Francji, oraz EuroChem Antwerpen N.V. w Belgii. Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police SA zajmuje 3 miejsce pod względem produkcji nawozów NPK wśród Państw Unii Europejskiej (Tabela 2).

Tabela 2. Producenci nawozów granulowanych NPK w Unii Europejskiej i państwach stowarzyszeniowych.

Lp.	Kraj	Producent	Wydajność roczna [tys. ton]
1	Norway	Yara Norge A.S.	2 550
2	Finland	Yara Suomi Oy	1 700
3	Poland	GA Police SA	1 600
4	France	Timac Agro S.A.S.	1 400
5	Belgium	EuroChem Antwerpen N.V.	1 250
6	Lithuania	Kedainiai Chemical Plant	1 000
7	Romania	Azomures S.A.	650
8	Greece	Hellagrolip S.A.	500
9	Netherlands	ICL Fertilizers Europe C.V. (ICL FE)	500
10	Portugal	SOPAC - Sociedade Produtora de Adubos Compostos	450
11	France	Yara France S.A.	400
12	Spain	Fertiberia S.A.	400
13	Croatia	Petrokemija d.d.	400
14	Lithuania	Kedainiai Chemical Plant	400
15	Austria	Borealis Agrolinz Melamine GmbH	380
16	Italy	Yara Italia S.p.A.	350
17	Bulgaria	Agropolychim AD	300
18	Poland	Grupa Azoty Fosfory Sp. z o.o.	300
19	Poland	Luvena SA	300
20	Germany	ICL Fertilizers Deutschland GmbH	270
21	Germany	Compo Expert GmbH	260
22	France	Fertemis	220
23	Belgium	Timac Agro Belux	200
24	France	Fertinagro	200
25	Netherlands	Rosier Nederland B.V.	200
26	Spain	Fertesa-Agrimartin	200
27	Poland	ZCh „Siarkopol” Tarnobrzeg sp. z o.o.	200
28	Lithuania	Arvi Fertris CSC	160
29	Spain	Fertisac S.L.	150
30	UK	CF Fertilisers UK Ltd.	150
31	Hungary	Bige Holding Ltd.	140
32	Belgium	Rosier S.A.	135
33	Italy	Adriatica S.p.a. Kappa	130
34	Croatia	Adriatica Dunav doo	130
35	France	Compagnie des Engrais de Longueil	120
36	Poland	ZA Chorzów SA	120
37	Italy	Timac Italia S.p.A.	115
38	Spain	Timac Agro Espana S.A.	115
39	Belgium	Prayon S.A.	100
40	Italy	Timac Italia S.p.A.	90

Lp.	Kraj	Producent	Wydajność roczna [tys. ton]
41	Austria	Timac Agro Osterreich	80
42	Italy	Eurozolfi s.r.l.	80
43	Belgium	Triferto Belgium N.V.	50
44	France	Plantin Sarl	50
45	France	Societe des Engrais de Berry au Bac	46
46	Spain	Mirat, S.A.	45
47	UK	PB Kent	40
48	UK	Scotts Miracle-Gro	35

Na tle producentów nawozów NPK wszystkich krajów kontynentu europejskiego, gdzie pod uwagę należy wziąć również kraje byłego bloku Związku Radzieckiego, takie jak: Rosja, Ukraina, Kazachstan itp., Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA zajmuje 5 miejsce pod względem produkcji spośród 72 producentów (Tabela 3).

Tabela 3. Najwięksi producenci nawozów NPK w krajach kontynentu europejskiego.

Lp.	Kraj	Producent	Lokalizacja	Wydajność roczna [tys. ton]
1.	Russia	Apatit OAO, Cherepovets branch	Cherepovets	4 400
2.	Norway	Yara Norge A.S.	Glomfjord, Porsgrunn	2 550
3.	Russia	Apatit OAO, Balakovo branch	Balakovo	1 800
4.	Finland	Yara Suomi Oy	Siilinjarvi	1 700
5.	Poland	Grupa Azoty Police SA	Police	1 600
6.	France	Timac Agro S.A.S.		1 400
7.	Russia	EuroChem	Belorechensk , Kingisepp	1 400
8.	Russia	Acron JSC	Veliky Novgorod	1 320
9.	Belgium	EuroChem Antwerpen N.V.	Antwerpen	1 250
10.	Russia	Minudobreniya JSC	Rossosh	1 100

### 5.3. Rynek nawozowy w Polsce

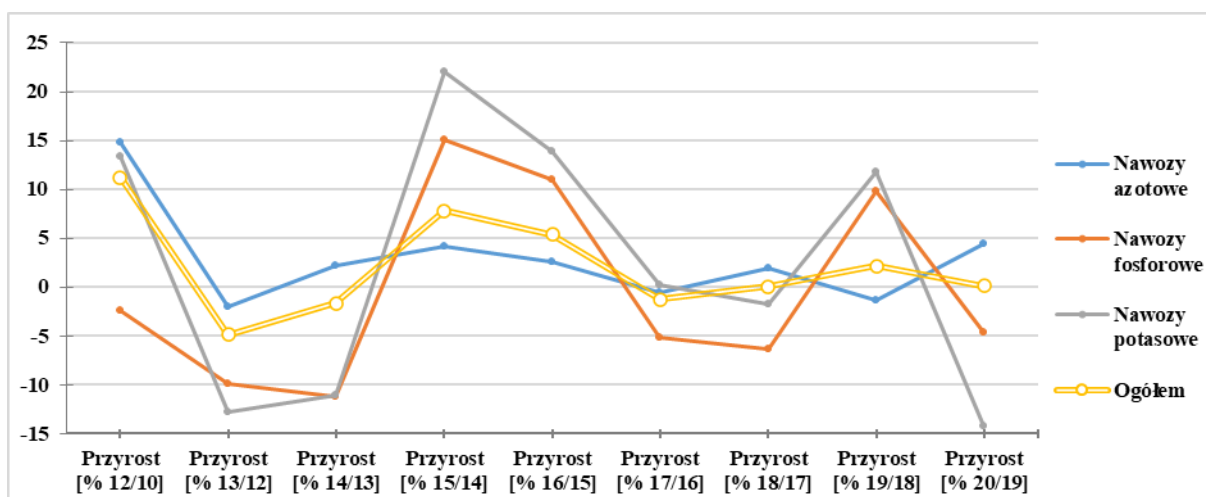
Polska jest ważnym światowym producentem nawozów mineralnych. Jej udział w światowej produkcji nawozów azotowych wynosi ~1,8%, w produkcji nawozów fosforowych ~1,5%. Produkcja nawozów potasowych odgrywa najmniejszą rolę, jednak obserwuje się największą dynamikę produkcji tego typu nawozów w kraju. Wielkość produkcji nawozów w Polsce pod koniec drugiej dekady XXI wieku wynosiła niespełna 3 mln ton, gdzie na samym początku obserwowano dużą dynamikę w produkcji. Wielkość produkcji w roku 2010 wynosiła 2,453 mln ton a w roku 2012 już 2,728 mln ton (Tabela 4) i był to wzrost produkcji o 11% (Rys. 11). W kolejnych latach odnotowywano spadki produkcji w ujęciu procentowym rok do roku o około 5 i 2 punktów procentowych. W latach 2015 i 2016 nastąpiły kolejne wzrosty produkcji nawozów do poziomu 2,751 i 2,898 mln ton,

co odpowiadało dynamice wzrostu o 8 i 5 punktów procentowych, a od roku 2017 obserwowano ustabilizowanie się wolumenu produkcyjnego wszystkich nawozów, która wynosiła niecałe 3 mln ton.

Tabela 4. Produkcja nawozów mineralnych w Polsce (w tys. ton czystego składnika) [103].

	2010	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Nawozy azotowe	1 637	1 880	1 841	1 882	1 961	2 011	1 999	2 037	2 010	2 098
Nawozy fosforowe	486	474	427	379	436	484	459	430	472	450
Nawozy potasowe	330	374	326	290	354	403	404	397	444	381
<b>Ogółem</b>	<b>2 453</b>	<b>2 728</b>	<b>2 594</b>	<b>2 551</b>	<b>2 751</b>	<b>2 898</b>	<b>2 862</b>	<b>2 864</b>	<b>2 926</b>	<b>2 929</b>

W przeliczeniu na czysty składnik, produkcja nawozów azotowych w ostatniej dekadzie utrzymywała się na stabilnym poziomie i wolumen produkcji wynosił od 1,6 mln ton w roku 2010 do niecałych 2,1 mln ton w roku 2020. Dynamika produkcji tego nawozu w tej dekadzie odnotowywała jedynie spadki produkcji w stosunku do roku poprzedniego o 2 punkty procentowe oraz wzrosty o 2–4 punkty procentowe. Porównując początek dekady, widoczny jest znaczny wzrost produkcji o 15 punktów procentowych między latami 2012 i 2010, gdzie wzrost wolumenu produkcji wyniósł 243 tys. ton. Największą dynamikę produkcji nawozów obserwuje się przy nawozach potasowych, gdzie wielkość produkcji rok do roku na przestrzeni dekady charakteryzowała się spadkiem o 13 punktów procentowych w 2013/2012 i wzrostem produkcji o 22 punkty procentowe w 2015/2014.



Rys. 11. Dynamika produkcji nawozów w ujęciu procentowym.

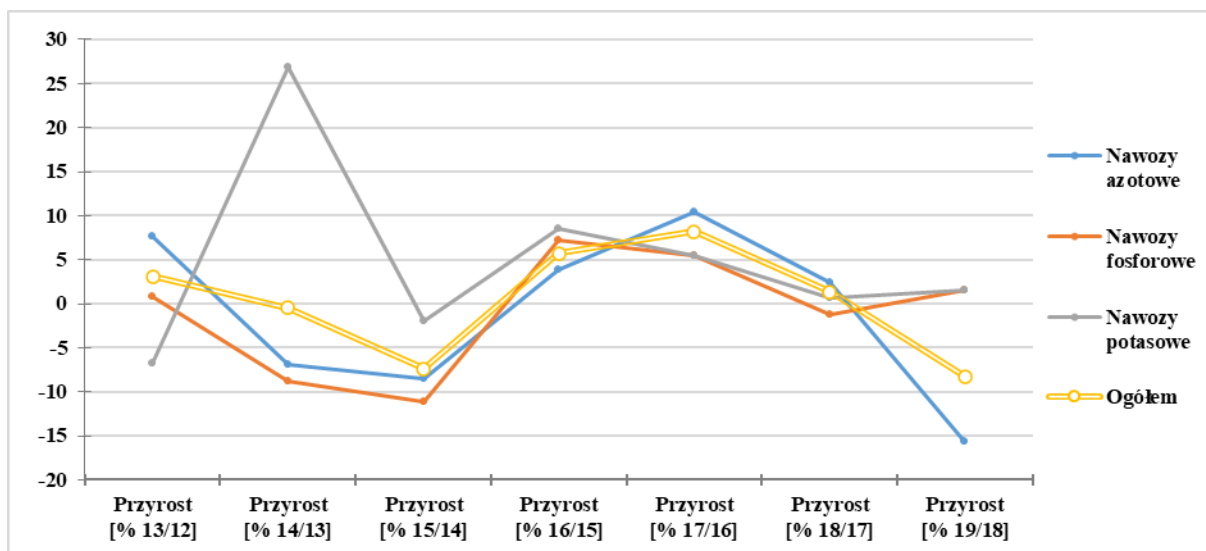
Zużycie nawozów mineralnych w Polsce, w latach 2012-2019, przedstawiono w Tabeli 5. Zużycie nawozów fosforowych i potasowych w latach 2017 i 2019 utrzymywało się na stabilnym poziomie i odnotowywano wahania w zużyciu porównując rok do roku jedynie na poziomie 1–2 punktów procentowych (Rys. 12). Wielkość zużycia nawozów fosforowych w latach 2016–2019 wynosiła od 325 do 344 tys. ton, natomiast nawozów potasowych 526–528 tys. ton.

Tabela 5. Zużycie nawozów mineralnych w Polsce (tys. ton)

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Nawozy azotowe	1 095	1 179	1 098	1 004	1 043	1 151	1 179	994
Nawozy fosforowe	371	374	341	303	325	343	339	344
Nawozy potasowe	418	390	495	485	526	555	559	568
<b>Ogółem</b>	1 884	1 943	1 934	1 792	1 894	2 049	2 077	1 906

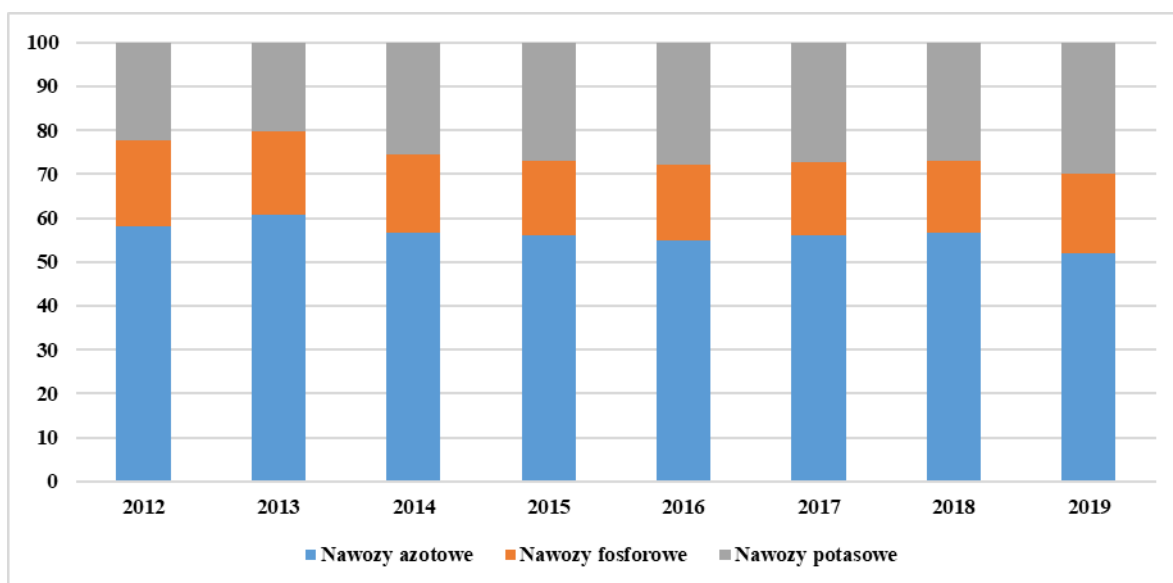
Znaczną dynamikę zużycia obserwowano dla nawozów fosforowych pomiędzy rokiem 2013 a 2016, gdzie odnotowywano spadki w zużyciu tych nawozów w stosunku rok do roku od 33 do 38 tys. ton, co odpowiada spadkowi o 9–11 punktów procentowych. W podobnym okresie czasu odnotowywano znaczną dynamikę zużycia w przypadku nawozów potasowych, gdzie w roku 2014 zaobserwowano 27% wzrost zużycia, co odpowiadało wzrostowi wolumenu o 105 tys. ton. Dużą dynamikę w zużyciu nawozów w Polsce odnotowuje się dla nawozów azotowych, gdzie na przestrzeni lat 2012–2019 występowały kilkuprocentowe wzrosty zużycia takich nawozów oraz kilkuprocentowe spadki. W roku 2019 odnotowano znaczny spadek zużycia nawozów azotowych, który wyniósł około 1 mln ton w stosunku do roku 2018, co oznaczało zużycie mniejsze o 16 punktów procentowych. Produkcja nawozów azotowych w Polsce na przestrzeni lat 2013-2019 utrzymywała się jednak na stabilnym poziomie i wynosiła ok. 2 mln ton (Tabela 4). Jest to ilość niemal dwukrotnie większa niż wynosiła konsumpcja tych nawozów.





Rys. 12. Dynamika zużycia nawozów mineralnych w Polsce, w latach 2012-2019.

W przeliczeniu na czysty składnik nawozy azotowe stanowiły od 52 do prawie 61% udziału w całym zużyciu. Udział nawozów fosforowych w latach 2012–2019 wynosił od 16% do niecałych 19%, nawozów potasowych od 20% do 30%. Strukturę zużycia nawozów przedstawiono na Rys. 13.



Rys. 13. Struktura zużycia nawozów mineralnych w Polsce w latach 2012-2019, w przeliczeniu na czysty składnik.

Wolumen zużycie nawozów azotowych w Polsce w latach 2013–2019 stanowił od 49% do 64% wielkości produkcji tych nawozów (Tabela 6). Różnica pomiędzy zużyciem a produkcją to wielkość eksportu lub importu netto. Dla nawozów azotowych w tych latach odpowiadało to wielkości eksportu netto od 0,662 do 1,016 mln ton. Mniejsze zużycie nawozów w stosunku do produkcji odnotowywano również dla nawozów fosforowych, gdzie

w latach 2013–2019 zużycie mieściło się w przedziale od 67% do 90% wielkości produkcji, co odpowiadało wolumenowi eksportu netto od 38 do 159 tys. ton. Nawozy azotowe i fosforowe stanowiły więc główną część rynku eksportowego. Odmiennie przedstawia się sytuacja z nawozami potasowymi, gdzie zużycie tych nawozów w tych samych latach było znacznie wyższe niż ich produkcja. Różnica między produkcją a zużyciem odpowiada w tym przypadku importowi netto. W roku 2014 zużycie było o 71% większe w relacji do wykonanej produkcji. W kolejnych latach odnotowywano tendencje spadkową importu i w roku 2019 zużycie w stosunku do produkcji wyniosło 128%. Główne rynki eksportu i importu nawozów na przykładzie roku 2018 przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 6. Procentowy stosunek zużycia nawozów do wielkości produkcji.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Nawozy azotowe	64	58	51	52	58	58	49
Nawozy fosforowe	88	90	69	67	75	79	73
Nawozy potasowe	120	171	137	131	137	141	128
Ogółem	75	76	65	65	72	73	65

Tabela 7. Główne kierunki eksportu i importu nawozów w 2018.

Eksport [ % ]		Import [ % ]	
Niemcy	22,4	Rosja	26,6
Czechy	15,1	Białoruś	20,2
Ukraina	13,4	Niemcy	17,0
Wielka Brytania	10,2	Litwa	11,7
Słowacja	6,7	Holandia	5,1
Węgry	5,1	Norwegia	2,6
Francja	3,0	Finlandia	2,6
Dania	2,1	Wielka Brytania	1,8
Brazylia	1,8	Węgry	1,6
Litwa	1,7	Iran	1,5
Szwecja	1,5	Austria	1,5
Rosja	1,3	Belgia	1,0
Hiszpania	1,3	Pozostałe kraje	6,8
Holandia	1,2		
Austria	1,2		
Włochy	1,2		
Paragwaj	1,1		
Rumunia	1,0		
Pozostałe kraje	8,5		

Wytwarzaniem nawozów mineralnych na skalę wielkoprzemysłową zajmuje się w Polsce 10 zakładów, z czego 6 zakładów należy do koncernu Grupa Azoty:

- GA Zakłady Chemiczne Police SA (mocznik, nawozy azotowy na bazie siarczanu amonu i mocznika, nawozy fosforowe na bazie fosforanów amonu, nawozy azotowo-fosforowo-potasowe z ewentualną zawartością innych składników pokarmowych na bazie fosforanów amonu, siarczanu amonu, mocznika, soli potasowej, magnezu i związków chemicznych mikroelementów oraz nawozy azotowo-fosforowo-potasowe bezchlorkowe przy zastosowaniu siarczanu potasu).
- GA Zakłady Azotowe Puławy SA (mocznik, saletra amonowa oraz nawozy typu RSM),
- GA Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA (nawozy stałe zawierające azotan amonu, nawozy typu RSM, nawozy płynne zawierające azotany sodu, wapnia i magnezu),
- GA Fosfory w Gdańsku Sp. z o.o. (superfosfat potrójny, superfosfat wzbogacony, nawozy wieloskładnikowe mieszane, nawozy wieloskładnikowe kompleksowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów),
- GA Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA (mocznik, nawozy stałe zawierające azotan amonu, nawozy typu RSM),
- GA Zakłady Azotowe Chorzów SA (nawozy azotowe na bazie saletry potasowej, wapniowej oraz na bazie mocznika, jak również krystaliczne nawozy wieloskładnikowe),
- Anwil SA Włocławek (saletra amonowa i inne stałe nawozy zawierające azotan amonu),
- Fosfan SA w Szczecinie (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, nawozy wieloskładnikowe na bazie fosforytu częściowo rozłożonego, nawozy wieloskładnikowe na bazie mączek fosforytowych),
- Luvena SA w Luboniu (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy mieszane),
- Zakłady Chemiczne Siarkopol Tarnobrzeg Sp. z o.o. (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonego fosforytu, nawozy mieszane).

Kilka innych zakładów wytwarza nawozy specjalistyczne w mniejszych ilościach:

- Zakłady Chemiczne ZŁOTNIKI SA (siarczan i azotan magnezu, azotan wapnia),
- Zakłady Chemiczne Alwernia SA (siarczan magnezu, azotan wapnia),
- INTERMAG Sp. z o.o. z Osieka koło Olkusza (siarczan magnezu, nawozy płynne),

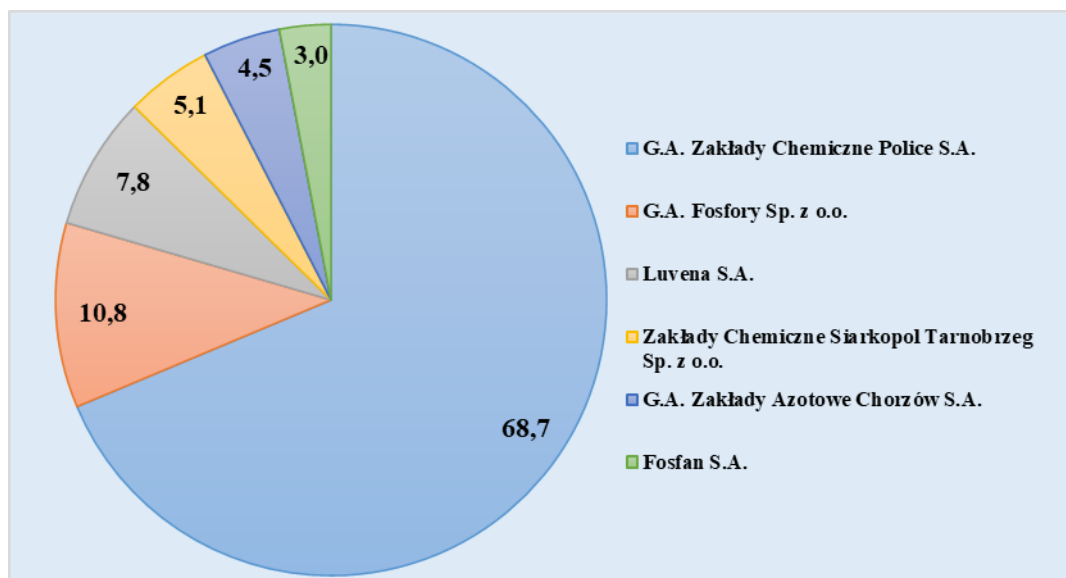
- CIECH Sarzyna SA (azotan wapnia),
- ARCOP Sp. z o.o. (siarczan magnezu),
- INCO VERITAS SA (nawozy stałe wieloskładnikowe i płynne nawozy specjalistyczne),
- Instytut Nowych Syntez (nawóz wieloskładnikowy ogrodniczy AZOFOSKA, płynne nawozy specjalistyczne INSOL, INSOMIX, itp., wieloskładnikowe nawozy zawieszinowe do upraw rolniczych).

Pod względem zdolności produkcyjnych nawozów różnych typów Grupa Azoty SA jest dominującym podmiotem na rynku polskim (Tabela 8).

Tabela 8. Zdolności produkcyjne największych zakładów nawozowych w Polsce, w przeliczeniu na czysty składnik.

Producent	Lokalizacja	Zdolność produkcyjna w przeliczeniu na czysty składnik tys. Mg			
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ogółem
GA ZCh Police SA	Police	289	344	443	1077
GA ZA Puławy SA	Puławy	1048			1048
GA ZA w Tarnowie-Mościcach SA	Tarnów	354			354
GA Fosfory Sp. z o.o.	Gdańsk	12	84	45	141
GA ZA Kędzierzyn SA	Kędzierzyn-Koźle	257			257
GA ZA Chorzów SA	Chorzów	15	24	21	59
Anwil SA	Włocławek	562			562
Fosfan SA	Szczecin	6	14	20	39
Luvena SA	Luboń	12	45	45	102
ZCh Siarkopol Tarnobrzeg Sp. z o.o.	Tarnobrzeg	6	30	30	66

Biorąc pod uwagę zdolności produkcyjne poszczególnych producentów liderami w ogólnej produkcji są GA ZCh Police SA oraz GA ZA Puławy SA. Profil produkcyjny obydwu tych podmiotów jest jednak odmienny, gdyż pierwszy produkuje nawozy azotowe oraz typu NPK, zaś drugi tylko nawozy azotowe. Pod względem produkcji nawozów NPK na rynku polskim jest sześciu producentów. Udział w wielkości produkcji poszczególnych z nich przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 14. Udziały w wielkości produkcji poszczególnych wytwórców nawozów NPK.

GA ZCh „Police” SA są największym polskim producentem nawozów NPK obejmującym 68,7% krajowej zdolności produkcji. Na rynku nawozów NPK jest jednak silna konkurencja. Na rodzimym rynku głównymi konkurentami są producenci rosyjscy, jak firmy EuroChem i Acron oraz skandynawski producent Yara. Główną przewagą tych producentów są niższe koszty produkcji wynikające z dużego własnego zaplecza surowcowego. Producenci ci dysponują bezpośrednim dostępem do kluczowych surowców przy produkcji nawozów NPK, przede wszystkim do złóż fosforonośnych w postaci bogatych w  $P_2O_5$  apatytów, złóż gazu ziemnego oraz soli potasowej. Apatyt to surowiec bogaty w fosfor o czystości wyższej niż fosforyty sprowadzane z Afryki i wykorzystywane w GA ZCh „Police” SA. Z surowca apatytowego produkowany jest kwas fosforowy, który w dalszej produkcji nawozów NPK stanowi substrat przy wytwarzaniu fosforanów amonu, stanowiących podstawowy składnik nawozów NPK. Gaz ziemny jest natomiast kluczowym surowcem przy produkcji amoniaku, który dalej jest wykorzystywany do produkcji nawozów w reakcji neutralizacji kwasu fosforowego i siarkowego, stanowiących podstawowy składnik nawozów oraz lepiszcze wszystkich składników granulatu. Gaz ziemny również jest wykorzystywany przy produkcji nawozów do suszenia produktu po procesie granulacji. Sól chlorku potasu uzupełnia nawóz w główny składnik odżywczy jakim jest potas.

Polscy producenci nawozów stoją przed trudnym wyzwaniem wobec tak silnej konkurencji na rynku rodzimym oraz zagranicznym. Aby sprostać tak wymagającemu rynkowi GA ZCh „Police” SA posiadają w swojej ofercie ponad 70 produktów nawozowych różnego typu:

- nawóz jednoskładnikowy N na bazie siarczanów(VI) amonu i mocznika,

- nawóz dwuskładnikowy NP na bazie fosforanów(V) diamonu,
- nawozy dwuskładnikowe NP na bazie fosforanów(V) amonu i siarczanu(VI) amonu,
- nawozy dwuskładnikowe NP na bazie fosforanów amonu i siarczanu amonu i mocznika,
- nawozy dwuskładnikowe NP na bazie fosforanów(V) amonu i siarczanu(VI) amonu,
- nawozy trójskładnikowe NPK na bazie fosforanów(V) amonu, siarczanów(VI) amonu, chlorku potasu z różnym udziałem składników drugorzędowych MgO i SO<sub>3</sub>,
- nawozy trójskładnikowe NPK jak wyżej wraz z udziałem mocznika,
- nawozy trójskładnikowe NPK bezchlorkowe na bazie składników jak wyżej wymienione tylko zamiast chlorku potasu na bazie siarczanu potasu.

Dodatkowo wiele z tych nawozów zawiera również mikroskładniki w postaci żelaza, boru, cynku, krzemu, manganu i miedzi. Konkurencyjność GA ZCh „Police” SA na rynku wynika również z elastyczności produkcji i zdolności do przeprofilowania produkcji. Proces produkcji w trybie ciągłym narażony jest na straty produkcyjne wynikające z konieczności zmiany składu lub profilu produkcji. Zdolność zakładu do przeprowadzania szybkich zmian profilu produkcji w sposób minimalizujących straty stanowi znaczną konkurencyjność na rynku. Dzięki temu zakład realizuje wiele zamówień dostawanych pod sprecyzowane wymagania wielu klientów europejskich i światowych.

Optimum efektywnego nawożenia w Polsce uwarunkowane jest gatunkiem i odmianą uprawy, jakością gleb, relacjami cenowymi i warunkami agrometeorologicznymi i mieści się w przedziale 100-150 kg/ha. Obecnie zużycie nawozów mineralnych ustabilizowało się na poziomie ~120 kg/ha. W zużyciu nawozów azotowych dominuje saletra amonowa (30%), mocznik (26%), saletrzaki (16%) i nawozy wieloskładnikowe (14%). W zużyciu nawozów fosforowych dominują superfosfaty, fosforan amonu oraz nawozy wieloskładnikowe z zawartością fosforu. W zużyciu nawozów potasowych przeważają nawozy wieloskładnikowe z zawartością potasu, ale znaczący jest również udział soli potasowej.

## 6. Cel pracy

Celem prac naukowo-badawczych była ocena możliwości zastosowania materiałów organicznych w produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych. Badania obejmowały określenie wpływu dodatku różnych materiałów organicznych na przebieg procesu granulacji wieloskładnikowych nawozów kompleksowych w skali laboratoryjnej oraz w skali półtechnicznej. Celem badań było również zbadanie wpływu dodatku materiałów organicznych na właściwości fizyczne otrzymywanych produktów, takie jak skład granulometryczny, wytrzymałość statyczna (twardość) oraz wytrzymałość dynamiczna (ścieralność).

W ramach badań określono również wpływ dodatku materiału organicznego na zawartość podstawowych składników pokarmowych (makroelementów), tzn. węgla, azotu, fosforu, potasu, magnezu i siarki oraz mikroelementów takich jak Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, As, Pb w produktach granulacji.

Istotnym celem pracy było także zweryfikowanie właściwości otrzymanych materiałów nawozowych w doświadczeniach mikrobiologicznych oraz w doświadczeniach wazonowych, przy użyciu roślin testowych.



# **CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA**



## 7. Opis eksperymentu

### 7.1. Materiały badawcze

W badaniach wykorzystano surowce standardowo stosowane podczas produkcji nawozów wieloskładnikowych na instalacjach przemysłowych w Grupie Azoty Zakładach Chemicznych „Police” S.A. Jako źródło fosforu i azotu użyto diwodorofosforan(V) amonu (MAP – *monoammonium phosphate*), który jest otrzymywany w GA ZCh Police w reaktorze rurowym w wyniku neutralizacji kwasu fosforowego(V) ciekłym amoniakiem. W zależności od szarży produkcyjnej, MAP zawierał 10,5-12,0% N, 54,5-60,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz 3,0-6,0% H<sub>2</sub>O. Do uzupełnienia zawartości azotu wykorzystano również siarczan(VI) amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pochodzący z procesu produkcji kaprolaktamu, zawierający 20-21% N i 0,1-1,0% H<sub>2</sub>O. Źródłem potasu była tzw. „sól potasowa”, chlorek potasu KCl, pochodzący ze źródeł kopalnianych i zawierający 61,1–61,9% K<sub>2</sub>O oraz 0,2-0,8% H<sub>2</sub>O. Do korekty składu wykorzystywano wypełniacz pochodzenia kopalnego ROLMAG-R30 (węglan magnezu), zawierający 20-26% MgO, 3,5-6,5% H<sub>2</sub>O oraz niewielkie ilości krzemu, wapnia i żelaza. W badaniach wykorzystano także superfosfat pojedynczy (SSP – *single superphosphate*) Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O+CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O w formie surowca sypkiego, zawierający 17,5-19,1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15,0-20,0% CaO oraz 11,0-13,0% H<sub>2</sub>O.

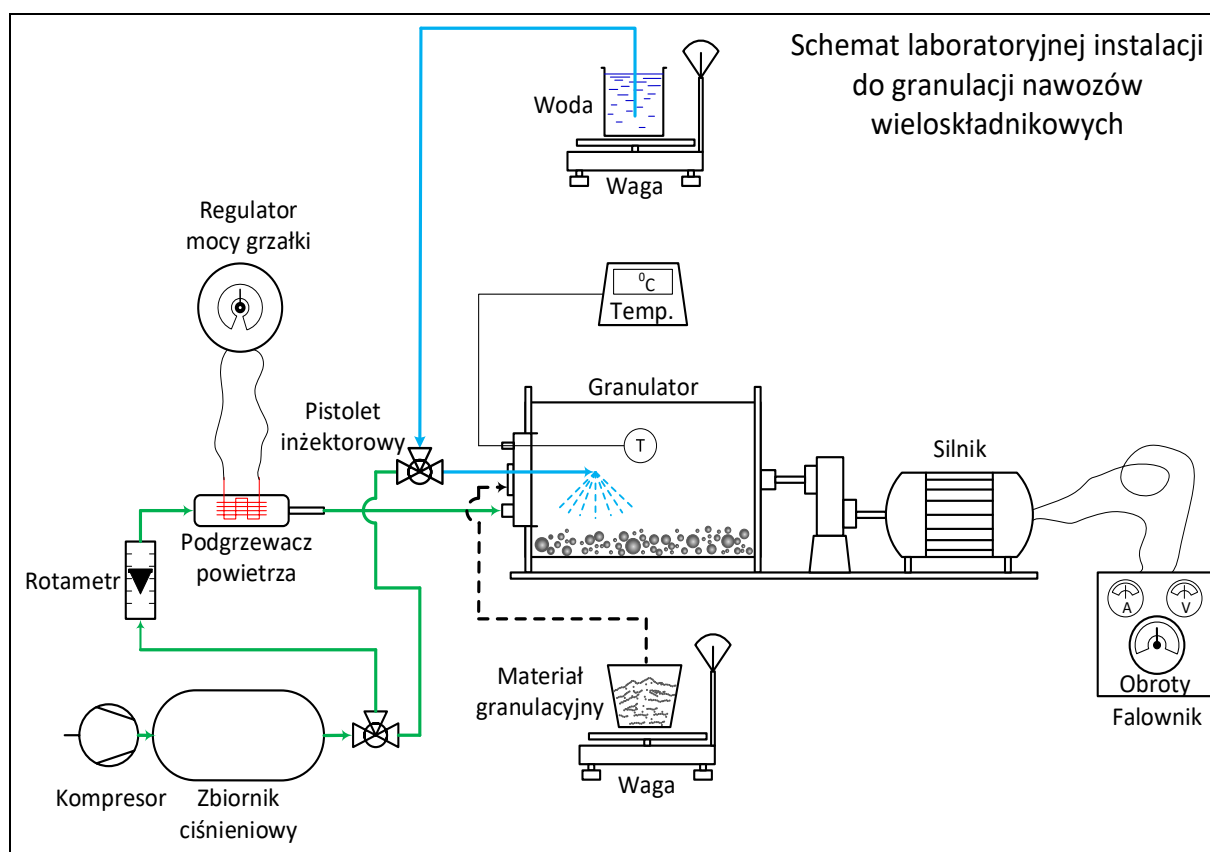
W celu otrzymania nawozów organiczno-mineralnych, do formułacji nawozowych wprowadzano: a) węgiel brunatny „Bełchatów” (PGE SA, Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 53-58%, zawartością siarki 0,83-1,25% i zawartością popiołu 6,5-11,0%, b) węgiel brunatny „Sieniawa” (Kopalnia Węgla Brunatnego Sieniawa Sp. z o.o.), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 49-52%, zawartością siarki 0,6-0,9% i zawartością popiołu 6-9%, c) torf kwaśny Kronen<sup>®</sup> (pH=3,5-4,5), pochodzący z torfowisk wysokich (Lasland Sp. z o.o., Grądy), d) roślinny materiał kompostowy Parostok<sup>®</sup> (Green Life Sp. z o.o., Czechowice-Dziedzice), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 45-65%, zawartością substancji organicznej 30-35%, zawartością azotu 2% oraz pH=6,5-7,2.

### 7.2. Preparatyka laboratoryjna

W ramach pracy badawczej, przy użyciu dostępnych surowców nawozowych, wytwarzano formuły nawozowe metodą granulacji bębnowej, wykorzystując laboratoryjną instalację granulacyjną. Podstawowym założeniem preparatyki było, aby każda formuła dawała możliwość wprowadzenia wybranych materiałów organicznych z udziałem do 30%.

Na podstawie przeglądu różnych formuł nawozowych, standardowo produkowanych w GA ZCh „Police” SA, wybrano jedną formułę o optymalnym składzie surowcowym dla wprowadzenia materiału organicznego oraz skomponowano dwie nowe formuły. Wybrana z oferty produktowej GA ZCh „Police” SA formuła miała być perspektywiczna pod względem zastosowanie w niej materiałów organicznych oraz stanowić pewien punkt odniesienia uzyskiwanych właściwości granulatów laboratoryjnych w porównaniu do właściwości produktu komercyjnego z instalacji przemysłowej.

Preparatykę materiałów nawozowych realizowano z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej, której schemat przedstawiono na Rys. 15. Proces granulacji prowadzono w laboratoryjnym granulatorze bębnowym (pojemność 20 dm<sup>3</sup>, płynna regulacja obrotów), w trybie pracy okresowej, z nadmuchem gorącego powietrza). W skład instalacji wchodził również kompresor powietrza, który utrzymywał stałe ciśnienie w butli sprężonego powietrza podawanego do granulatora przez rotometr, za pomocą którego regulowano i utrzymywano jego przepływ. Sprężone powietrze było również potrzebne do dostarczania wody do granulatora za pomocą pistoletu inżektorowego. Utrzymywanie odpowiedniej ilości fazy ciekłej było niezbędne do właściwego prowadzenia procesu granulacji. Podgrzewanie powietrza następowało za pomocą grzałki elektrycznej o regulowanej mocy. Przed przystąpieniem do realizowania procesu granulacji całą instalację uruchamiano w celu osiągnięcia odpowiednich parametrów pracy, takich jak ciśnienie w butli sprężonego powietrza, temperatura i przepływ powietrza dostarczanego do granulatora, oraz w celu wygrzania bębna granulacyjnego. Odpowiednie surowce odważano w ilościach wyliczonych dla zapewnienia właściwej zawartości składników mineralnych oraz składników organicznych nawozu (Tabela 9).



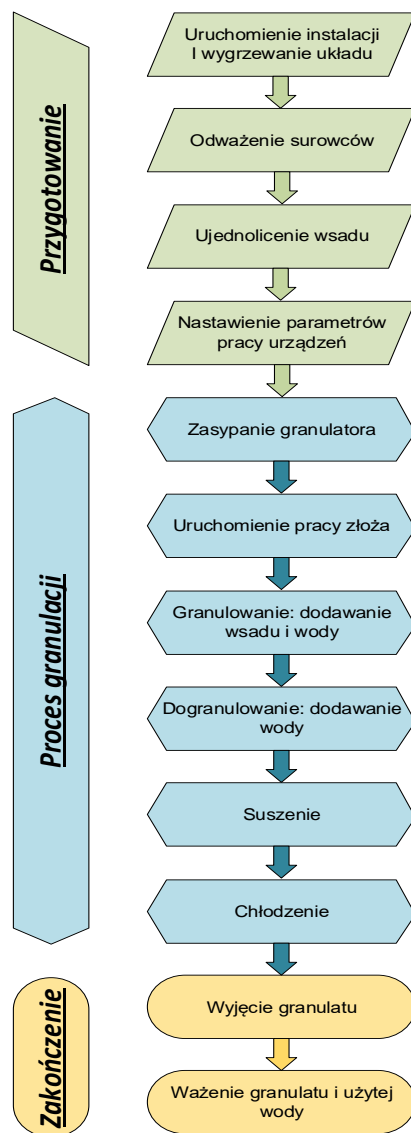
Rys. 15. Schemat instalacji laboratoryjnej do granulacji nawozów wieloskładnikowych.

Tabela 9. Skład (% mas.) przygotowywanych formułacji nawozowych.

	<b>NPK 3-10-12</b>		<b>NPK 4-18-23</b>		<b>NPK 5-10-20</b>	
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8,4		30,4		18,2	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,1		2,8		15,1	
KCl	19,5		36,8		32,7	
SSP	27,0		-		-	
suma:	65,0		70,0		66,0	
wypełnienie:	35,0		30,0		34,0	
	organika	ROLMAG-R30	organika	ROLMAG-R30	organika	ROLMAG-R30
	0	35,0	0	30,0	0	34,0
	5,0	30,0	5,0	25,0	5,0	29,0
	10,0	25,0	10,0	20,0	10,0	24,0
	15,0	20,0	15,0	15,0	15,0	19,0
	20,0	15,0	20,0	10,0	20,0	14,0
	30,0	5,0	30,0	0	30,0	4,0

Odważana ilość składników w zależności od udziału materiału organicznego wynosiła 1, 1,5 i 2 kg w przeliczeniu na suchą masę. Wszystkie surowce dokładnie mieszano w postaci sypkiej w celu ujednoczenia wsadu. Po wymieszaniu dodawano odmierzoną ilość podgrzanej wody 0,25-0,55 kg wraz z niewielką ilością  $H_3PO_4$  i ponownie mieszano. Tak przygotowany materiał wprowadzano w 1/3 ilości całego wsadu do wygrzanego do temperatury  $80^{\circ}C$  granulatora. Granulację prowadzono w temperaturze  $55-70^{\circ}C$ , przy prędkości obrotowej  $28-34\text{ min}^{-1}$ , w czasie od 40 do 80 minut. W trakcie granulacji, w regularnych odstępach czasu (co 2 minuty), materiał zraszano wodą metodą natryskową. Po pewnym czasie, kiedy złoże zaczynało pracować i rozpoczynał się proces aglomeracji składników, dodawano kolejną 1/3 części wsadu, a następnie dodawano ostatnią porcję wsadu. Po dogranulowaniu składników zraszanych wodą następował proces suszenia, który trwał 15-30 minut w temperaturze  $70-100^{\circ}C$  i przy obrotach bębna  $20\text{ min}^{-1}$ . Po wysuszeniu granulatu wyłączano nagrzewnicę powietrza i zwiększano jego przepływ oraz zmniejszano obroty bębna do  $10\text{ min}^{-1}$ . Przy takich ustawieniach chłodzono materiał do temperatury w bębnie ok.  $30^{\circ}C$ . Proces chłodzenia trwał 15–30 minut. Schemat procesu i jego etapy przedstawiono na Rys. 16. Otrzymany materiał ważono i poddawano klasyfikacji sitowej. Frakcję właściwą materiału (2-5 mm) charakteryzowano z wykorzystaniem odpowiednich technik analitycznych.

W wyniku przeprowadzonych granulacji otrzymano trzy formuły podstawowe, wyjściowe (nawozy mineralne) NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12 oraz 60 formuły (nawozy organiczno-mineralne) modyfikowanych 4 różnymi materiałami organicznymi (węgiel brunatny Sieniawa, węgiel brunatny Bełchatów, torf i materiał kompostowy Parostok), przy 5 poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%).



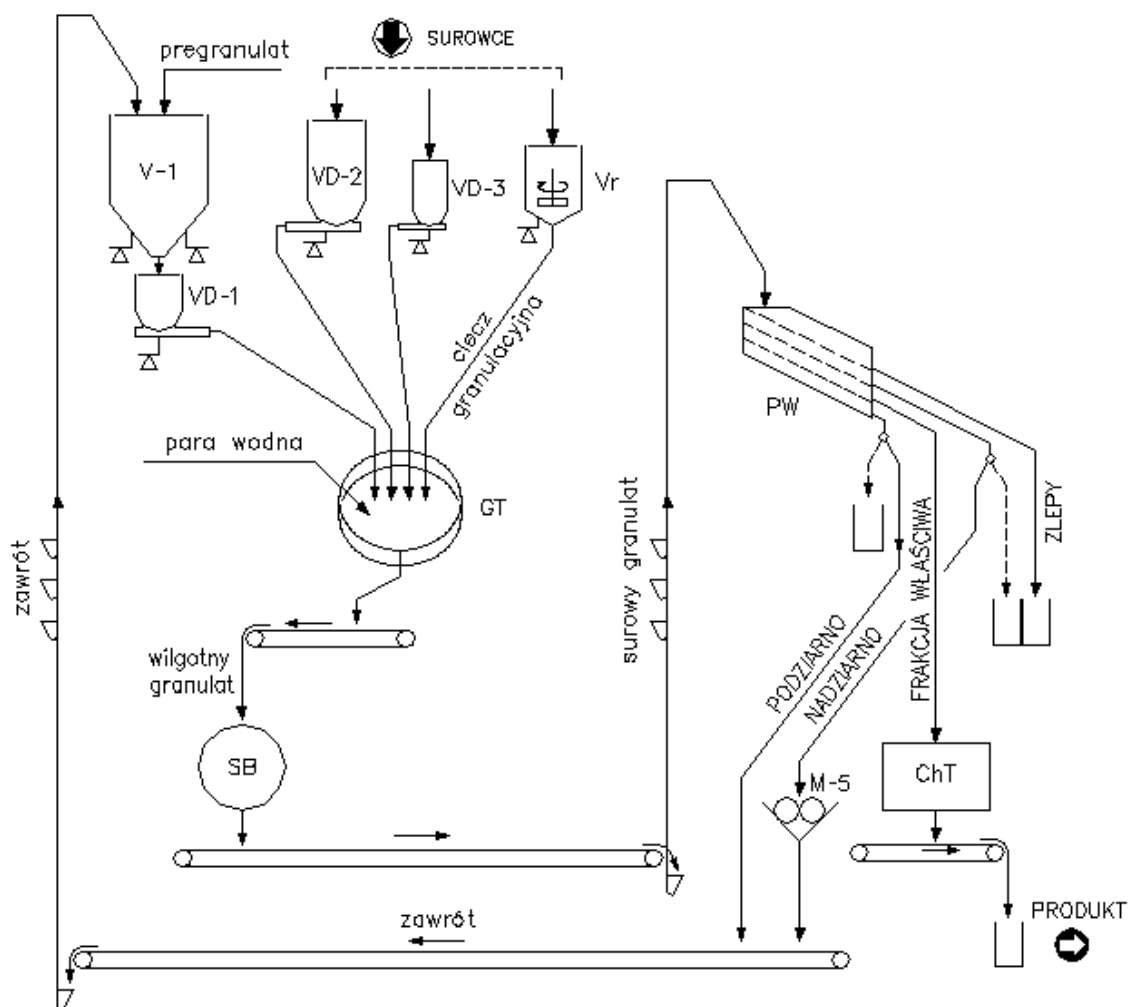
Rys. 16. Schemat blokowy procesu granulacji laboratoryjnej.

### 7.3. Preparatyka w skali półtechnicznej

W Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach, wykorzystując instalację półtechniczną, przeprowadzono granulację dwóch formuł nawozowych NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20 wraz z użyciem surowca organicznego, którym był węgiel brunatny z kopalni Sieniawa. Najpierw przeprowadzono granulację składu podstawowego NPK, później prowadzono kolejne granulacje danej formuły z dodatkiem węgla brunatnego o odpowiednim udziale masowym 10%, 20% i 30%.

Instalacja półtechniczna do granulacji w INS w Puławach, podobnie jak instalacja przemysłowa produkcji nawozów, składała się z kilku węzłów (Rys. 17). Pierwszy węzeł to węzeł podawania surowców, obejmujący zasobniki surowców sypkich oraz zbiorniki surowców ciekłych. Węzeł wyposażony jest w mieszarkę łopatkową do mieszania surowców, co pozwala ujednoczyć materiał granulacyjny. Surowce sypkie i ciekłe za pomocą wag

i automatycznych regulatorów podawane są na granulator talerzowy. Pod wpływem obrotów talerza oraz w wyniku jego pochylenia materiał po wypełnieniu granulatora wysypuje się grawitacyjnie na przenośnik taśmowy, który transportuje materiał do węzła suszenia. Węzeł suszenia wyposażony jest w suszarkę bębnową obrotową z półkami. W wyniku pochylenia bębna w kierunku wylotu oraz w wyniku jego obrotów materiał przesypuje się z półek i jest suszony współprądowo strumieniem gorącego powietrza, jednocześnie jest przesuwany ku wylotowi bębna. Po wysuszeniu materiał trafia na przenośnik taśmowy, który transportuje go na przenośnik kubełkowy. Przenośnik kubełkowy wynosi materiał do węzła segregacji, gdzie jest poddawany klasyfikacji granulometrycznej. W zależności od potrzeb i stabilności procesu część nadziarna trafia na kruszarki, gdzie duże aglomeraty są rozbijane i wraz z podziarnem są zawracane do ponownego przerobu. Frakcja właściwa, część podziarna i nadziarna jest zbierana do worków umieszczonych pod przesypami z węzła segregacji.



Rys. 17. Instalacja póltechniczna do produkcji nawozów metodą granulacji talerzowej.

Przygotowanie każdej granulacji polegało na odważeniu wszystkich surowców w odpowiednich proporcjach w łącznej ilości 200 kg i wymieszaniu wszystkich składników w mieszarce łopatkowej w celu ujednoczenia materiału granulacyjnego. Po wymieszaniu materiał był porcjami załadowywany do zasobnika. Wymieszanie wszystkich surowców w odpowiednich proporcjach pozwalało dozować wszystkie surowce jednym strumieniem, co znacznie eliminowało problemy związane ze stabilnością składu oraz z samym procesem granulacji. W przypadku dozowania każdego surowca osobno, występowałyby duże ryzyko zapychania się co jakiś czas przesypu jednego z surowców, co w przypadku dozowania wielu surowców byłoby trudniejsze do szybkiego wychwycenia i skutkowałoby wahaniami w składzie nawozu oraz powodowałoby zakłócenia w stabilności granulacji. Zapychanie się jednego strumienia surowców sypkich do granulatora było łatwiejsze do zauważenia i nie powodowało takich zakłóceń, ponieważ przerwa w dozowaniu była jednakowa dla każdego surowca. Po załadowaniu mieszanki surowcowej uruchamiano wszystkie węzły produkcyjne. Po osiągnięciu parametrów pracy i temperatury na wlocie suszarni 160°C rozpoczynano zasypywanie układu produkcyjnego materiałem granulacyjnym, które trwało 15 min. Po wypełnieniu się granulatora wystarczającą ilością złoża rozpoczynano dozowanie surowców: mieszanki surowcowej w ilości 75-90 kg/h, zawrotu w ilości 15-25 kg/h, wody w ilości 6 kg/h oraz pary wodnej w celu utrzymywania temperatury złoża w granulatorze w przedziale 45-55°C. W suszarce nawozowej podczas produkcji utrzymywano temperaturę suszenia na wlocie 145–155°C, a na wylocie 80–90°C. Temperatura nawozu opuszczającego suszarnię wynosiła 58–66°C. Proces granulacji od momentu zasypywania układu do jego opróżnienia trwał od 2,25 h do 2,75 h.

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu otrzymano dwie formuły podstawowe nawozów mineralnych NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 oraz 6 formuły nawozu organiczno-mineralnego modyfikowanych węglem brunatnym Sieniawa, przy 3 poziomach jego zawartości (10%, 20% i 30%).

#### **7.4. Badania wazonowe**

Doświadczenie zostało założone w Hali Wegetacyjnej Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, należącej do ZUT w Szczecinie. Gleba użyta do doświadczenia pochodziła z Rolniczej Stacji Doświadczalnej w Lipniku (Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie). Z materiału glebowego pobrano próbki zbiorcze, powstałe z wymieszania wielu próbek pojedynczych, reprezentujących glebę użytą do doświadczenia wazonowego, w 2 powtórzeniach. Doświadczenie założono na glebie brunatnej wylugowanej,

klasy IVa, o kompleksie przydatności rolniczej żytnim dobrym. Gleba przeznaczona do doświadczenia charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym ( $\text{pH}=5,92$ ). Każdy wariant nawozowy testowany był w wazonach o pojemności 15 litrów, wypełnionych glebą o powierzchni  $0,11 \text{ m}^2$ . Po zbiorze roślin testowanych, z każdego wazonu pobrano zbiorcze próbki glebowe (składające się z 4 nakłód z warstwy 0-20 cm gleby) do oznaczenia składu chemicznego. Zebrany materiał roślinny (ziarno) zważono i przeliczono na  $\text{g/m}^2$ .

Do doświadczenia wykorzystano dwa gatunki zbóż: pszenicę jara, odmiany ESKADRA oraz jęczmień jary, odmiany KWS HARRIS. Pszenica jara należy do grupy jakościowej A (pszenica należąca do grupy technologicznej jakościowej, przeznaczona do produkcji chleba i wysokojakościowych wyrobów piekarskich), charakteryzuje się bardzo wysokim potencjałem plonowania, o 4% wyższym plonem ziarna w porównaniu do odmian wzorcowych, bardzo wysoką jakością ziarna, dużą zawartością białka i glutenu, wysoką liczbą opadania, bardzo dobrym wyrównaniem ziarna, wybitną odpornością na choroby podstawy źdźbła, rdzę żółtą, rdzę brunatną, sztywnym źdźbłem i dobrą odpornością na wyleganie. Jęczmień jary odmiany typu pastewnego charakteryzuje się bardzo wysoką jakością i stabilnością plonu, dobrą odpornością na choroby grzybowe, dobrą zawartością białka, przeciętną tolerancją na zakwaszenie gleby, rośliny są niskie o dużej odporności na wyleganie, ziarna są grube o bardzo dobrym wyrównaniu.

Doświadczenie I-czynnikowe, wykorzystujące formułę nawozową NPK 4-18-23, przy różnej zawartości węgla brunatnego Sieniawa (nr 1 – 0%, nr 2 – 10%, nr 3 – 20%, nr 4 – 30%), założono metodą podbłoków losowanych w 3 powtórzeniach. Oprócz wymienionych wyżej wariantów czynnika I, dodano poletka kontrolne, na których nie zastosowano nawożenia nawozami mineralnymi (naturalna żyzność gleby).

Przed założeniem doświadczenia pobrano próbki glebowe w celu oznaczenia składników mineralnych w glebie wyjściowej. Analizę składu mineralnego gleby wykonano po wcześniejszej mineralizacji materiału glebowego w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i kwasu nadchlorowego ( $\text{HClO}_4$ ) przy oznaczeniu makroskładników oraz w kwasie nadchlorowym przy oznaczaniu mikroskładników.

Następnie zastosowano nawożenie testowanymi nawozami. Przyjęto dawkę nawożenia:  $350 \text{ kg/ha}$ , czyli  $3,1 \text{ g/wazon}$  i wysiano  $1,8 \text{ g/wazon}$  pszenicy jarej oraz  $1,4 \text{ g/wazon}$  jęczmienia jarego. Siew został wykonany w dniu 15.04.2021 r. Po 71 dniach oceniono zdrowotność roślin i stopień porażenia przez główne choroby i szkodniki pszenicy i jęczmienia. Zbiór materiału roślinnego z doświadczenia wazonowego został wykonany w dniu 23.07.2021 r., po 91 dniach od wysiewu.



Uzyskane wyniki poddane zostały analizie statystycznej, przy pomocy analizy wariancji dwuczynnikowej, w układzie bloków kompletnie zrandomizowanych. Podstawą analizy były średnie dla kombinacji, wyliczone jako średnie z dwóch wyników laboratoryjnych. Jako replikację w wykonanych obliczeniach statystycznych przyjęto lata doświadczeń. Do obliczeń wykorzystano program statystyczny AnalWar 5.3. autorstwa prof. F. Rudnickiego. Półprzedziały ufności zostały wyliczone przy zastosowaniu testu Tukey'a na poziomie istotności 0,05.

## **7.5. Metody analityczne**

### **7.5.1. Oznaczanie zawartości azotu amonowego, fosforanów, potasu i magnezu w materiale nawozowym metodą ekstrakcyjną**

Do oznaczania zawartości azotu amonowego, fosforanów całkowitych, fosforanów rozpuszczalnych w cytrynianie amonu, fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, potasu oraz magnezu użyto metody ekstrakcyjnej, a składniki oznaczono na analizatorze AutoAnalyzer 3 HR (SEAL Analytical Ltd., Wrexham, UK), według normy PN-88/C-87015 [104] zgodnej z rozporządzeniem (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów [11].

#### *Ekstrakcja fosforanów całkowitych, azotu amonowego, potasu i magnezu*

Do zlewki o pojemności 400 ml odważano od 1,6 do 2,0 g zmielonego nawozu, z dokładnością do 0,0002 g. Próbkę zalewano 100 ml roztworu HCl o stężeniu 1 mol/l i ogrzewano do wrzenia pod przykryciem w płaszczu grzejnym przez 10 minut. Po tym czasie zlewkę wystawiano i obmywano ścianki zlewki wodą demineralizowaną. Roztwór ponownie ogrzewano do wrzenia, a następnie odstawiano do wystudzenia. Ostudzony roztwór przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml i uzupełniano wodą demineralizowaną do nominalnej pojemności. Po dokładnym wymieszaniu roztwór przesączało przez karbowany sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.

#### *Ekstrakcja fosforanów rozpuszczalnych w obojętnym roztworze cytrynianu*

Ze zmielonego nawozu odważano 2,5 g próbki z dokładnością do 0,0002 g, którą przenoszono do kolby miarowej o pojemności 500 ml, zawierającej 100 ml roztworu cytrynianu amonu uprzednio podgrzanego do temperatury 65°C. Zawartość w zamkniętej kolbie wstrząsano, aby uzyskać zawiesinę nie zawierającą grudek, po czym otwierano na chwilę kolbę w celu wyrównania ciśnienia. Następnie kolbę umieszczano na 1 godzinę w łaźni wodnej w temperaturze 65°C i wstrząsano z zawartością co 5 minut. Po upływie

1 godziny kolba była natychmiast studzona pod bieżącą wodą do temperatury otoczenia, a następnie uzupełniana do nominalnej pojemności wodą demineralizowaną. Otrzymany roztwór przesączano przez podwójny karbowany sącdek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.

#### *Ekstrakcja fosforanów rozpuszczalnych w wodzie*

Odważone z dokładnością 0,0002 g od 1,6 do 2,0 g zmielonego nawozu umieszczano w kolbie miarowej o pojemności 250 ml z mieszadłem magnetycznym. Następnie dodawano około 200 ml wody demineralizowanej i otrzymany roztwór mieszano przez 30 minut, po czym uzupełniano kolbę wodą demineralizowaną do nominalnej pojemności. Otrzymany roztwór przesączano przez podwójny karbowany sącdek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.

Przygotowane metodą ekstrakcji próbki na zawartość azotu, trzech form fosforanów, potasu i magnezu umieszczano w pojemnikach, które były następnie podawane do analizatora. Automatyczny przepływowy analizator nawozów AutoAnalyzer 3 HR jest systemem modułowym, służącym do wykonywania analiz w zróżnicowanych wielkościowo seriach, z wykorzystaniem techniki przepływu ciągłego (CFA). Dzięki modułowej budowie możliwa jest równoczesna, wieloskładnikowa analiza badanych próbek. Analizator składa się z czterech modułów pomiarowych (3 jednokanałowe detektory kolorymetryczne oraz fotometr płomieniowy), automatycznego podajnika próbek, pompy perystaltycznej z zestawem przewodów do dozowania próbek i odczynników oraz mycia i płukania układu pomiarowego, modułu chemicznego, zawierającego wszystkie komponenty niezbędne do przeprowadzenia reakcji np. spirale mieszające, dializatory, kolumny do wymiany jonowej itd., modułu przetworników danych, wielozadaniowego programu obsługowego (kontrola parametrów analizy, przeliczenia, ustawianie linii bazowej itp.).

Przy wykorzystaniu analizatora możliwe jest jednoczesne oznaczanie azotu amidowego, azotu amonowego, fosforu, magnezu oraz potasu. Cztery pierwsze składniki oznaczane są metodą dyferencyjno-fotometryczną (zwaną dalej metodą kolorymetryczną). Stężenia poszczególnych składników określa się porównując intensywność barwy roztworu badanej próbki z intensywnością barwy wzorców. W aplikacji wykorzystuje się liniową zależność absorpcji promieniowania od stężenia roztworów (prawo Lamberta-Beera). Barwne roztwory badanej próbki uzyskuje się poprzez reakcje chemiczne prowadzone w analizatorze z odpowiednimi dla danej aplikacji odczynnikami. Azot amidowy w reakcji z aldehydem 4-dimetyloaminobenzoesowym tworzy związek o żółtym zabarwieniu. Intensywność barwy zależy od stężenia azotu amidowego, a pomiaru dokonuje się przy długości fali  $\lambda = 440$  nm.

Azot amonowy w reakcji z salicylanem sodu w obecności wolnego chloru w środowisku zasadowym tworzy niebieski kompleks. Intensywność barwy zależy od stężenia amoniaku, a pomiaru dokonuje się przy długości fali  $\lambda = 660$  nm. Oznaczanie fosforanów (w przeliczeniu na  $P_2O_5$ ) polega na powstawaniu, w kwaśnym środowisku, heteropolikwasu fosforowanadomolibdenowego o barwie żółtej i pomiarze absorbancji badanych roztworów przy długości fali  $\lambda = 420$  nm. W przypadku oznaczania potasu wykorzystywany jest moduł fotometru płomieniowego. W fotometrii płomieniowej wykorzystuje się pomiar emitowanego promieniowania odpowiednio wzbudzonej próbki. W tym przypadku próbka roztworu zostaje wzbudzona poprzez płomień palnika gazowego. Elektrony jonów potasu wzbudzone w płomieniu propanu-butanu emitują światło widzialne o długości fali  $\lambda = 768$  nm, którego natężenie jest wprost proporcjonalne do stężenia.

### **7.5.2. Oznaczanie azotu organicznego**

W celu oznaczenia zawartości azotu organicznego w surowcach organicznych użytych do eksperymentu posłużono się metodą oznaczania azotu ogólnego (metoda Kjeldahla) oraz metodą oznaczania azotu amonowego. Występujący w formach organicznych azot, który nie jest w formie amonowej, zostaje zmineralizowany do formy amonowej, a następnie jest oznaczany łącznie z innymi związkami amonowymi mogącymi występować w próbce. Różnica między zawartością azotu ogólnego w materiale badawczym wyznaczonego metodą Kjeldahla a azotem amonowym będzie azotem organicznym.

### **7.5.3. Oznaczanie azotu amonowego metodą Kjeldahla**

Metoda polega na oddestylowaniu amoniaku, powstałego z azotu amonowego zawartego w próbce po zalkalizowaniu roztworu, a następnie odmiareczkowaniu mianowanym roztworem kwasu solnego z kolorymetrycznym określeniem punktu końcowego. Analizy były przeprowadzone przy użyciu autoanalyzera Kjeltex<sup>TM</sup> 8400 (Foss Analytical, Hillerod, Dania). Analizator Kjeltex 8400 jest instrumentem do wykonywania oznaczeń zawartości azotu ogólnego metodą Kjeldahla. Ma wbudowany system do miareczkowania i automatyczny systemem dodawaniem odczynników. Działanie analizatora podzielone jest na następujące po sobie czynności: rozcieńczanie, dodawanie odczynników, destylacja, miareczkowanie, odprowadzanie ścieków, obliczanie wyników, raportowanie wyników. Do probówek o pojemności 250 ml odważano 0,2 g zmielonej próbki, z dokładnością do 0,0001 g i umieszczano je w analizatorze.

Po umieszczeniu w analizatorze próbki z analizowaną próbką i uruchomieniu pracy urządzenia odbieralnik jest dozowany przez pompę ze zbiornika magazynowego do

zbiornika miareczkowania. Jednocześnie rozcieńczalnik (woda) jest dozowany przez pompę ze zbiornika rozcieńczalnika (wody) do probówki z badanym roztworem. Do probówki wpuszczana jest przez zawór pary na kilka sekund para wodna. Rozpuszcza ona pozostałości w probówce i zmniejsza ryzyko reakcji znajdującego się w niej kwasu. Pompa pompuje alkalia ze zbiornika do probówki. Zawór pary otwiera się i dostarcza do probówki parę, podczas gdy otwarty zawór chłodzenia dostarcza wodę do chłodnicy. Uwolniony gaz skrapla się w chłodnicy, po czym przepływa do zbiornika miareczkowania, zawierającego roztwór odbieralnika. Równocześnie w czasie destylacji przy pomocy biurety dodawany jest płyn miareczkujący poprzez zawór zaciskowy. Destylacja trwa tak długo, aż zostaną osiągnięte warunki końcowe reakcji. Dodawanie przez biuretę odczynnika miareczkującego do zbiornika miareczkowania ze zbiornika roztworu do miareczkowania jest zależne od koloru w zbiorniku miareczkowania. Kiedy destylat osiągnie odpowiedni poziom w zbiorniku miareczkowania, instrument sprawdza, czy zakończyła się reakcja chemiczna. Jeśli tak, to destylacja przeprowadzana jest dalej aż do skompensowania dodanej ilości roztworu do miareczkowania. Jeśli reakcja chemiczna nie została zakończona, to destylacja przeprowadzana jest dalej do uzyskania stabilnego koloru płynu. Po zakończeniu destylacji, płyn ze zbiornika miareczkowania wypływa do ścieku, podczas gdy para wodna wytworzona w generatorze pary przepłukuje system, a zbiornik miareczkowania jest przemywany wodą przy pomocy pompy. Po opróżnieniu zbiornika miareczkowania zawór zbiornika zamyka się, a zawór pary przełącza się, otwierając system opróżniania probówki do wewnętrznego zbiornika ściekowego. Zawór zaciskowy otwiera się, pozwalając na przepłynięcie ścieków z wewnętrznego zbiornika ściekowego do zewnętrznego zbiornika ściekowego lub odpływu. Na ekranie wyświetlacza pojawia się wynik, który zostaje zapisany w pamięci aparatu.

#### **7.5.4. Oznaczanie azotu ogólnego metodą Kjeldahla**

Metoda polega na przeprowadzeniu organicznych form azotu w formę amonową przez mineralizację stężonym kwasem siarkowym, oddestylowaniu amoniaku powstałego z azotu amonowego zawartego w próbce po zalkalizowaniu roztworu, jego absorpcji, a następnie odmiareczkowaniu mianowanym roztworem kwasu solnego z kolorymetrycznym określeniem punktu końcowego. Próbkę materiałów organicznych były mineralizowane w automatycznym mineralizatorze Digestor™ 2508 Tecator (Foss Analytical, Hillerød, Dania) (Rys. 18). Zasadniczą częścią systemu mineralizacyjnego Tecator jest blok mineralizacyjny urządzenia, pracujący w temperaturach 100–440°C. Zmielone próbki odważano w ilości ok. 0,2-0,5 g na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g i przenoszono

ilościowo do probówek reakcyjnych o pojemności 250 ml. W każdej probówce umieszczono tabletkę katalizatora Kjeltabs Se/5 i dodawano 12 ml stężonego kwasu siarkowego. Statyw z próbkami umieszczano w mineralizatorze. Po uruchomieniu mineralizacji opary były odprowadzane przez system usuwania oparów do skrubera. Dla każdego materiału wykonano dwa powtórzenia, analizy wykonywano wobec próby ślepej. Po zmineralizowaniu probówki przenoszone były do analizatora Kjeltac™ 8400.



Rys. 18. Mineralizator Digestor™ 2508 Tecator firmy FOSS Analytical.

#### **7.5.5. Oznaczanie zawartości siarki rozpuszczalnej w wodzie**

Oznaczenia zawartości siarki wykonano poprzez miareczkowanie siarczanów w środowisku wodno-acetonowym mianowanym roztworem chlorku baru, wobec wskaźnika nitrochromazo (nitroortanyl C). W czasie miareczkowania wytrąca się siarczan baru. Nadmiar soli baru reaguje ze wskaźnikiem, barwiąc roztwór na niebiesko. Aby uzyskać wyraźniejszą zmianę barwy, w punkcie równoważnikowym dodawano do badanego roztworu znaną objętość wzorcowego roztworu siarczanów.

Ze zmielonego materiału do analizy odważano około 1 g próbki z dokładnością 0,0002 g, umieszczano w kolbie miarowej o pojemności 500 ml i dodawano około 400 ml

wody demineralizowanej. Następnie dodawano roztwór kwasu solnego (1:1) do uzyskania pH 1,7-2,1. Kolbę miarową uzupełniano wodą i mieszano. Pipetą pobierano 5 ml próby do kolby stożkowej o pojemności 100 ml. Następnie dodawano 5 ml acetonu, kroplę nitrochromazo i mieszając powoli miareczkowano roztworem chlorku baru do uzyskania trwałej, nie znikającej w ciągu 2 minut zmiany barwy z fioletowej na niebieską.

#### **7.5.6. Analiza granulometryczna**

Analizę granulometryczną wykonywano metodą sitową według PN-EN 1235 [105]. Metoda polega na przesiewaniu próbki suchego materiału przez sita o wybranych wymiarach oczek z zastosowaniem wstrząsarki mechanicznej. Do analizy zastosowano sita o wymiarach oczek [mm]: 0,2/0,5/1,0/2,0/2,8/3,15/4,0/5,0/5,6. Przesiewano 1 kg materiału.

#### **7.5.7. Oznaczanie wartości pH**

Metoda oznaczania pH według PN-C-87030-07:1987 [106] polega na badaniu różnicy potencjału między elektrodą szklaną a nasyconą elektrodą kalomelową (jedna elektroda kombinowana). Jest to metoda porównawcza, wymagająca uprzedniego wzorcowania zestawu pomiarowego za pomocą odpowiednich ciekłych wzorców pH.

10 g zmielonego próbki z dokładnością 0,01 g dodawano do 90 ml wody demineralizowanej i mieszano mieszadłem magnetycznym. Pomiar pH wykonywano przy użyciu miernika pH-197 (WTW, Wrocław, Polska) w temperaturze otoczenia.

#### **7.5.8. Pomiar wytrzymałości dynamicznej**

Ogólnie przyjętą miarą wytrzymałości granul na ścieranie jest udział wytworzonego podziarna (najczęściej pyłu) w stosunku do badanej próbki w wyniku sił mechanicznych podczas procesu ścierania [107]. Analizę wykonano według metody opracowanej w GA ZCh „Police” SA, stosowanej do oceny właściwości produktów nawozowych produkowanych w zakładzie, wykorzystując urządzenie własnej konstrukcji (Rys. 19). Analiza polega na oznaczeniu procentowej zawartości wytworzonego pyłu w danej masie z próbki wejściowej, w wyniku wymuszonego procesu ścierania próbki. Do analizy pobierano 100 g odsianego granulatu o frakcji 2–5 mm, otrzymanego w wyniku granulacji laboratoryjnej oraz granulatu o frakcji 2,8–3,15 mm, otrzymanego w wyniku granulacji półtechnicznej. Próbkę umieszczano w bębnie obrotowym wraz z pięćdziesięcioma kulami stalowymi o średnicy 25 mm. Czas trwania próby wynosił 30 min, przy obrotach bębna 30 obr./min. Po tym czasie wysypywano całą zawartość na zestaw sit [mm]: 0,125/0,5/1,0/2,0/5,6 i próbę poddawano analizie granulometrycznej. Sito 5,6 mm służyło do odseparowania stalowych kul.



Rys. 19. Analizator wytrzymałości dynamicznej.

### 7.5.9. Pomiar wytrzymałości statycznej

Do analizy wytrzymałości statycznej wykorzystano urządzenie do pomiaru twardości granulatów TBH 425 (Erweka GmbH, Langen, Niemcy) (Rys. 20). Analiza wytrzymałości statycznej polegała na pomiarze siły niszczącej granulaty i jest ogólnie przyjętą metodą do oceny jakości granulatu [107]. Do pomiaru pobierano granulaty o frakcji 2,8–3,15 mm. Każdą granulę osobno umieszczano w magazynku rewolwerowym urządzenia. Badania prowadzono z głowicą o nominale 2,5 kN, siłą wstępną 0,05 N oraz prędkością badania 10 mm/s. Urządzenie dokonywało pomiaru przykładanej siły. W momencie rozkruszenia się granuli następował spadek siły nacisku, a urządzenie zapamiętywało największą zmierzoną wartość przyłożonej siły, która odpowiadała wytrzymałości danej granuli. Dla każdego materiału wykonano 10 pomiarów, wyznaczając zależność maksymalnej siły zgniatającej od odkształcenia.



Rys. 20. Analizator wytrzymałości statycznej Erweka TBH 425.

### 7.5.10. Pomiar zawartości wody

Zawartość wilgoci w otrzymanych granulatach nawozowych była oznaczana metodą wagową, przy użyciu wagosuszarki MA 50.R (Radwag, Radom, Polska). 5–10 g badanej próbki granulatu o frakcji 2-5 mm było suszone w temperaturze 70°C do stałej masy.

### **7.5.11. Oznaczanie zawartości Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, As, Pb**

Analiza ilościowa niektórych pierwiastków stanowiących niepożądane zanieczyszczenie (Cd, Cr, Ni, As, Pb) wytworzonych granulatów nawozowych, lub limitowanych nowym rozporządzeniem (Zn, Cu) [12] została wykonana techniką atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*), przy użyciu spektrometru Spectro Blue SOP (Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve, Niemcy), wyposażonego w nebulizer SeaSpray. Do atomizacji i wzbudzenia wykorzystuje się fale radiowe o wysokiej częstotliwości, które umożliwiają wytworzenie plazmy o wysokiej temperaturze (ok. 7000 K). Związki chemiczne rozpadają się do atomów, a następnie ulegają wzbudzeniu. Każdy pierwiastek wzbudzony w plazmie argonowej emituje promieniowanie elektromagnetyczne o charakterystycznych dla tego pierwiastka długościach fal. Promieniowanie to można rozszczepić za pomocą monochromatora i zarejestrować jako widmo danego pierwiastka. Analiza ilościowa opiera się na założeniu liniowej zależności pomiędzy natężeniem linii emisyjnej a zawartością danego pierwiastka w badanej próbce, dlatego też niezbędne jest wykonanie kalibracji urządzenia za pomocą serii wzorców o ściśle znanych stężeniach. Jako najbardziej przydatne analitycznie zostały wybrane następujące linie spektralne: arsenu o długości fali 189,042 nm i 197,262 nm (program oblicza średnią wyników z tych 2 linii), chromu o długości fali 283,563 nm, kadmu o długości fali 228,802 nm, niklu o długości fali 221,648 nm, ołowiu o długości fali 220,353 nm.

Z bardzo dokładnie zmielonej i uśrednionej próbki laboratoryjnej odważano około 0,8–0,9 g materiału, z dokładnością do 0,0001 g. Dodawano 100 ml roztworu kwasu solnego o czystości analitycznej i stężeniu 1:1, a następnie zawartość doprowadzano do wrzenia w płaszczu grzejmym. Po 20 minutach próbkę pozostawiano do ochłodzenia. Następnie materiał przenoszono ilościowo do kolby miarowej szklanej 250 ml i uzupełniano wodą demineralizowaną do pojemności nominalnej. Roztwór przesączano przez podwójny suchy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu. Tak przygotowana próbka była podawana do analizatora.

### **7.5.12. Oznaczanie zawartości węgla całkowitego**

Analiza zawartości węgla całkowitego została wykonana za pomocą analizatora SC-144DR (LECO Corp., St. Joseph, MI, USA). Analiza polegała na katalitycznym utlenianiu badanej próbki w ilości około 0,25 g w atmosferze tlenu i w temperaturze 1350°C, a następnie detekcji ditlenku węgla w podczerwieni.



### **7.5.13. Oznaczanie zawartości węgla organicznego**

Automatyczny analizator EA4000 C z detekcją IR (AnalytikJena GmbH, Jena, Niemcy) został wykorzystany do oznaczenia zawartości węgla całkowitego (TC), węgla nieorganicznego (TIC) oraz węgla organicznego (TOC) w otrzymanych próbkach stałych. Oznaczenie zawartości węgla całkowitego polega na wprowadzeniu próbki stałej do komory spalania. Próbka spala się w atmosferze czystego tlenu w temperaturze 1000°C. Otrzymany gaz pomiarowy jest suszony i usuwane są zawarte w nim halogenki. Węgiel przekształcony w ditlenek węgla podczas spalania próbki jest analizowany za pomocą detektora IR. W analizie TIC węgla nieorganicznego są wykrywane węglany i wodorowęglany próbek stałych. W celu określenia zawartości TIC, bezpośrednio do próbki dodaje się kwas fosforowy(V), który rozpuszcza zawarte w próbce węglany/wodorowęglany. Gaz nośny kieruje ditlenek węgla do detektorów IR. Zawartość węgla organicznego (TOC) oznacza się metodą obliczeniową, odejmując zawartość węgla nieorganicznego (TIC) od zawartości węgla całkowitego.

### **7.5.14. Oznaczanie wartości pH gleby**

Oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-ISO-10390:1997 [108], wykorzystując instrumentalną metodę rutynowego oznaczania pH z użyciem szklanej elektrody w zawiesinie gleby w wodzie (1:5 (V/V) pH-H<sub>2</sub>O).

### **7.5.15. Oznaczanie składników mineralnych i metali ciężkich w glebie**

Koncentrację azotu ogólnego (N) w glebie oznaczono metodą Kjeldahla, zgodnie z normą PN-ISO 11261:2002 [109]. Jest to metoda oznaczania azotu ogólnego (N-amonowego, N-azotanowego, N-azotynowego i azotu organicznego) w glebie. Metoda jest odpowiednia dla wszystkich gleb.

Przyswajalne formy fosforu oznaczono metodą Egner-Riehma, zgodnie z normą PN-R-04023:1996 [110]. Stężenie fosforu (P) w glebie oznaczono metodą kolorymetryczną przy użyciu spektrokolorymetru Specol 221 (Carl Zeiss, Jena, Niemcy).

Przyswajalne formy potasu w glebie oznaczono metodą Egner-Riehma, zgodnie z normą PN-R-04022:1996 [111], natomiast oznaczenie przyswajalnego magnezu w glebie wykonano zgodnie z normą PN-R-04020:1994 [112]. Ogólną zawartość potasu i magnezu w glebie oznaczono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej ICE 3000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastków w glebie wykonano zgodnie z normą PN-ISO 14869-1:2007 [113], poprzez roztwarzanie w kwasie fluorowodorowym

i chlorowym(VII). Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej ICE 3000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

#### **7.5.16. Oznaczanie składników mineralnych i metali ciężkich w materiale roślinnym**

Koncentrację azotu ogólnego (N) w materiale roślinnym oznaczono metodą Kjeldahla, zgodnie z normą PN-EN ISO 5983-1:2006 [114].

Oznaczenie zawartości składników mineralnych (wapnia, miedzi, żelaza, magnezu, manganu, potasu, sodu, fosforu, kobaltu, molibdenu, ołowiu i cynku) w materiale roślinnym wykonano zgodnie z normami PN-EN ISO 6869:2002 [115] oraz PN-EN 15510:2017-09 [116]. Natomiast oznaczenie metali ciężkich w materiale roślinnym wykonano zgodnie z normą PN-EN 17053:2018-03 [117]. Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej ICE 3000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

#### **7.5.17. Pomiary fizjologiczne i biometryczne roślin**

Zbiór doświadczenia wazonowego wykonano ręcznie, pobierając próbki z każdego wazonu osobno. Pobrane próbki roślin posłużyły do analizy budowy morfologicznej (wysokość roślin, długości kłosa) i oceny komponentów struktury plonu – liczby kłosów, liczby ziaren w kłosie i masy 1000 ziaren (MTZ). Długość kłosa i wysokość roślin określona została na podstawie losowo wybranej próby 20 kłosów.

Zawartość chlorofilu oznaczono metodą fotooptyczną, przy użyciu analizatora SPAD-502 (Konica Minolta Optics, Inc, Osaka, Japonia), na 10 losowo wybranych roślinach z każdego wariantu. Miernik chlorofilu SPAD-502 jest prostym, przenośnym, diagnostycznym urządzeniem stosowanym do szacowania zawartości chlorofilu w liściach. Jego odczyty zostały pozytywnie skorelowane z niszczącymi pomiarami chlorofilu i uznane za przydatny wskaźnik zapotrzebowania roślin na azot podczas wzrostu uprawy. Pomiary zawartości chlorofilu w warunkach polowych pozwalają na szybkie, bezinwazyjne kontrolowanie zawartości azotu w roślinach, zmniejszając przy tym ryzyko niedostatecznego lub nadmiernego nawożenia upraw.

W dniu 25.06.2021 r., czyli po 71 od wysiewu, przeprowadzono ocenę zdrowotności roślin i stopień porażenia przez główne choroby pszenicy ozimej.

#### **7.5.18. Badania mikrobiologiczne**

Substancje organiczne wykorzystane w preparatyce materiałów nawozowych (węgiel brunatny Bełchatów, węgiel brunatny Sieniawa, materiał kompostowy oraz torf) są próbkami środowiskowymi z przeznaczeniem do kontaktu z żywnością (uprawa roślin, w tym owoców i warzyw). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego [12] zobowiązuje producentów

nawozów organiczno-mineralnych do przeprowadzenia ich oceny mikrobiologicznej oraz określa dopuszczalny poziom mikroorganizmów podlegających badaniu tj. bakterii *Salmonella* spp. oraz *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae*.

W związku z tym wykonano ocenę mikrobiologiczną użytych materiałów organicznych, przyjmując, że tylko one mogą być ewentualnym źródłem wyżej wymienionych mikroorganizmów w preparowanych nawozach organiczno-mineralnych. Badania wykonano w pięciu próbkach w 3 powtórzeniach na obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* spp., zgodnie z normą PN-EN ISO 6579-1:2017-04 [118] oraz na obecność bakterii z grupy coli, zgodnie z normą PN-ISO 4831:2007 (metoda NPL) [119], w tym bakterii *Escherichia coli*, zgodnie z normą PN-ISO 16649-2:2004 [120].

Bakterie z rodzaju *Salmonella* spp. oznaczano według obowiązującego schematu. 25 g materiału organicznego poddano przednamnżaniu przy użyciu zbuforowanej wody peptonowej (225 ml) i inkubowano w 37°C przez 18 godz. ± 3 godz. Selektywne namnżanie przeprowadzono jednocześnie przy użyciu dwóch pożywek: Rapaport–Vassiliadis z soją RVS, (inkubacja w 41,5°C przez 24 godz. ± 3 godz.) oraz Muller–Kauffmann z tetrationsianem i novobiocyną (MKTTn) (inkubacja w 37°C przez 24 godz. ± 3 godz.). Przesiew dokonano przy użyciu pożywki RAPID<sup>®</sup> Salmonella (BGA) oraz pożywki z ksylozą, lizyną i dezoksycholanem (XLD) (inkubacja w 37°C przez 24 godz. ± 3 godz.).

Badanie w kierunku określenia obecności bakterii z grupy coli, w tym gatunku *Escherichia coli*, wykonano poprzez posiew materiału metodą trójpróbówkową na podłożu Ejkmanna, które jest podłożem różnicującym do stwierdzania zdolności fermentacji laktozy przez bakterie z grupy coli (inkubacja w 37°C przez 24 godz.). Następnie wykonano wysiew trzech kolejnych prób wykazujących zmiany w badanym środowisku na podłożu chromogennym TBX do oznaczania liczby β-glukuronidazo-dodatnich *Escherichia coli* w próbkach żywności i innych (inkubacja 44°C przez 24 godz.) oraz dodatkowo na podłożu ENDO, które jest podłożem wybiórczym dla bakterii z grupy coli i *E.coli* (inkubacja 37°C przez 24 godz.).

## 8. Wyniki i dyskusja

### 8.1. Wpływ dodatków organicznych na przebieg granulacji laboratoryjnej

W wyniku przeprowadzonych granulacji w warunkach laboratoryjnych otrzymano trzy formuły nawozowe: NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12. Pierwsza z formuł nawozowych jest komercyjnie wytwarzana w GA ZCh „Police” SA i ma stanowić pewien punkt odniesienia dla właściwości granulatów laboratoryjnych. Skomponowano również dwie nowe formuły, które ze względu na skład mogą być potencjalnie atrakcyjne dla rynku nawozowego. Otrzymano także 60 formuł stanowiących nawozy organiczno-mineralne, które były modyfikowane 4 różnymi materiałami organicznymi (węgiel brunatny Sieniawa – WBS, węgiel brunatny Bełchatów – WBB, TORF i materiał kompostowy – MK), przy 5 poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%). Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego nr 2019/1009 [12] materiały organiczne wprowadzane do nawozu należy charakteryzować poprzez oznaczanie zawartości węgla organicznego oraz azotu całkowitego, organicznego i amonowego. Pomiary takie wykonano dla wszystkich czterech materiałów organicznych wykorzystywanych w eksperymencie, a wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 10. Zawartość węgla organicznego w WBS i WBB była zbliżona i porównywalna z ogólną zawartością węgla pierwiastkowego w węglach brunatnych (58-78%). Z kolei torfy zawierają poniżej 58% węgla pierwiastkowego, co również dobrze koresponduje z wartością uzyskaną w pomiarach dla TORFu. Natomiast poziom wszystkich form azotu w poszczególnych materiałach organicznych był mocno zróżnicowany, choć największą ich zawartością charakteryzował się materiał kompostowy MK. Przyjęto, że w trakcie granulacji zarówno węgiel organiczny jak i wszystkie formy azotu przechodzą w całości do wytwarzanych materiałów nawozowych.

Tabela 10. Zawartość węgla organicznego oraz azotu całkowitego, organicznego i amonowego w wykorzystanych materiałach organicznych.

	C <sub>org.</sub>	N <sub>całk.</sub> , %	N <sub>amon.</sub> , %	N <sub>org.</sub> , %
MK	21,96	2,26	0,18	2,08
WBB	57,47	0,48	0,02	0,46
WBS	55,88	0,22	0,01	0,21
TORF	55,03	0,99	0,12	0,87

Udziały wszystkich surowców, mineralnych i organicznych, użytych w formułach przeznaczonych do granulacji zostały przedstawione wcześniej (Tabela 9). Należy zauważyć, że w przypadku pierwszych dwóch formuł nawozowych źródłem fosforu jest tylko MAP (diwodorofosforan amonowy), natomiast w przypadku trzeciej formuły wykorzystano MAP

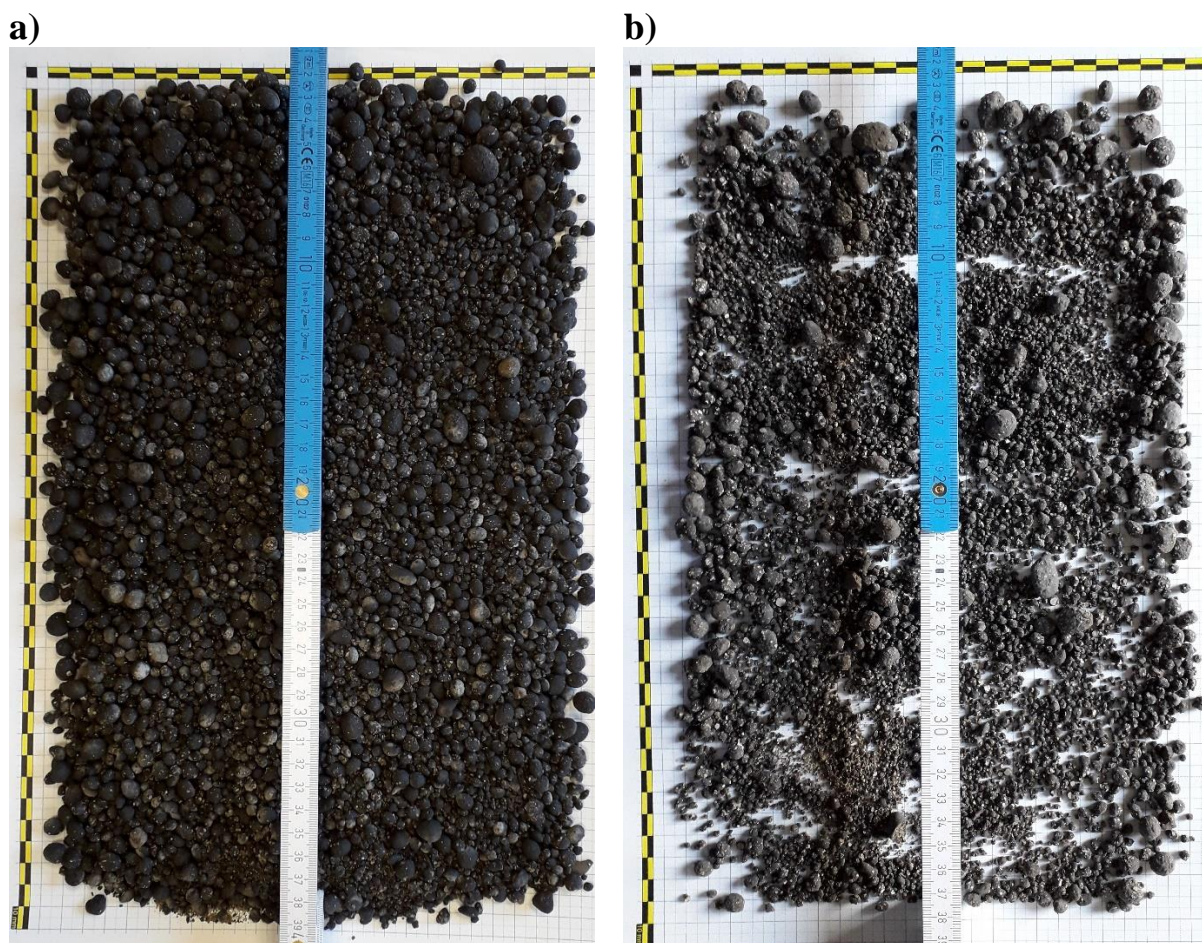
i SSP (superfosfat pojedynczy). W przypadku granulacji nawozu 3-10-12 superfosfat był nośnikiem składnika pokarmowego i zapewniał około połowy oczekiwanej jego zawartości w granulacie (ok. 5% z SSP, 5% z MAP). Superfosfatu pojedynczego użyto do przeprowadzenia granulacji nawozów z dwóch powodów. Po pierwsze, jak wynika z doświadczeń z procesów produkcyjnych (GA ZCh „Police” SA) granulaty nawozowy produkowany z użyciem superfosfatów charakteryzuje się większą wytrzymałością mechaniczną i statyczną niż granulaty nawozowe bez superfosfatu, a ponadto proces granulacji jest w przypadku zastosowania superfosfatów bardziej stabilny i łatwiejszy do prowadzenia. Po drugie, nawozy wytwarzane z użyciem superfosfatu są często tańsze niż inne nawozy NPK. W ramach przeprowadzonego eksperymentu ciekawym rozwiązaniem była wobec tego możliwość użycia tańszego surowca, który poprawiłby właściwości granulatów nawozowych z dodatkiem materiałów organicznych.

Podczas prowadzenia procesu granulacji laboratoryjnej nawozów obserwowano istotny wpływ użytych dodatków organicznych na przebieg procesu granulacji, jego czas i stabilność oraz wielkość zużycia wody.

Ponieważ instalacja laboratoryjna pozwalała na prowadzenie granulacji w sposób okresowy, to przedstawiony opis opiera się głównie na obserwacjach organoleptycznych, które również są stosowane podczas produkcji przemysłowej jako jeden z elementów opisu zdolności granulacyjnej danego układu surowcowego. Jako mierniki jakościowe i ilościowe efektywności procesu wykorzystano czas granulacji, zużycie wody oraz analizę granulometryczną uzyskanego produktu.

Proces granulacji formulacji NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20 na bazie MAP z użyciem materiału kompostowego MK charakteryzował się znacznymi problemami w każdym zakresie udziału procentowego tego materiału. Dodatek wody jako czynnika granulacyjnego nie powodował istotnej poprawy jakości procesu. Podczas prowadzenia granulacji cały czas obserwowano znaczne ilości niezgranulowanych cząstek. Czasy granulacji nawozu wyjściowego (bez dodatku) oraz nawozu z dodatkiem MK były porównywalne, natomiast były zauważalnie dłuższe w porównaniu z pozostałymi materiałami organicznymi. Podczas granulacji nawozu NPK 3-10-12 na bazie MAP i SSP zaobserwowano znaczną poprawę jakości procesu, jednak ilość tworzącego się nadgranulatu była w dalszym ciągu zbyt mała. Na Rys. 21 umieszczono zdjęcia dwóch przykładowych materiałów, otrzymanych w wyniku granulacji z udziałem MK.





Rys. 21. Granulaty nawozowe otrzymane przy udziale materiału kompostowego:  
a) NPK 3-10-12 (15% MK), b) NPK 5-10-20 (10% MK).

W nawozach otrzymanych na bazie MAP, przy 5% udziale torfu proces granulacji przebiegał sprawniej w porównaniu z granulacją bez dodatku materiału organicznego. Dalszy wzrost udziału zawartości torfu do 10% nieznacznie pogorszył sprawność procesu, gdyż tworzyło się sporo nadgranulatu, lecz wciąż widoczny był duży udział podziarna. Zwiększanie udziału torfu do 15%, 20% i 30% spowodowało znaczne utrudnienia procesu granulacji. Złoże w granulatorze wykazywało coraz silniejszą tendencję do granulacji, a zarazem obserwowany był duży udział niezgranulowanego materiału. W ekstremalnych przypadkach złoże granulacyjne składało się z samego nadziarna i podziarna z niewielką ilością frakcji właściwej. Próbuąc w początkowej fazie procesu zgranulować podziarno, zaobserwowano, że szybko tworzące się nadziarno rozpadało się przy utracie wilgotności. Dodatek 30% torfu był wyjątkowo problematyczny. Należy zwrócić uwagę, że gęstość nasypowa torfu jest stosunkowo mała i przy 30% udziale złoże wypełniało całą objętość roboczą granulatora, co niekorzystnie wpływało na proces. Udział surowca SSP przy preparatyce nawozu NPK 3-10-12 poprawiło stabilność granulacji. Materiały z niższym

udziałem torfu granulowały się dość dobrze, porównywalnie z granulacją nawozu bez materiału organicznego. Nie obserwowano już rozpadających się aglomeratów, jednak udziały torfu od 15% do 30% powodowały występowanie silnej tendencji do nadgranulacji. Wraz ze wzrostem udziału torfu w nawozie zwiększało się zużycie wody do procesu.

Przy granulacjach nawozów NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20 wpływ dodatku węgla brunatnego Sieniawa był wyraźnie widoczny już po zastosowaniu 5% udziału, tworzyła się wówczas głównie frakcja właściwa. Każdy dalszy wzrost udziału WBS powodował przesunięcie równowagi granulacji w stronę nadgranulatu. Zastosowanie WBS przy granulacji nawozu NPK 5-10-20 wypadło najlepiej w porównaniu do pozostałych materiałów. Podczas granulacji nawozu z udziałem SSP, optymalny udział Sieniawy wynosił 5 i 10%. Przy kolejnych udziałach materiału organicznego tendencja do nadgranulacji była zbyt silna i tworzyło się głównie nadziarno. Wraz ze wzrostem udziału WBS w preparowanych materiałach nawozowych następowało również większe zużycie wody procesowej.

Zastosowanie węgla brunatnego z Bełchatowa w preparatyce nawozów sprawiało, że proces granulacji przebiegał w większości przypadków stabilnie i efektywnie. Wraz ze wzrostem udziału WBB obserwowano stopniową poprawę procesu granulacji, poprzez coraz mniejszą ilość niezgranulowanego materiału i stosunkowo niewielki przyrost nadgranulatu. Finalnie, uzyskiwano w optymalnym czasie największą ilość frakcji właściwej. Procesy granulacji z udziałem SSP i WBB powyżej 15% wykazywały silną tendencję do wytwarzania nadgranulatu. Ponadto, użycie wody jako czynnika granulacyjnego nie zmieniało się istotnie wraz ze zmianą udziału WBB. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku nawozu 5-10-20 granulacja przebiegała lepiej z użyciem WBS niż WBB.

Wszystkie materiały otrzymane w wyniku granulacji w warunkach laboratoryjnych poddano analizie granulometrycznej. Wyniki przeprowadzonych pomiarów zamieszczono w Tabeli 11.

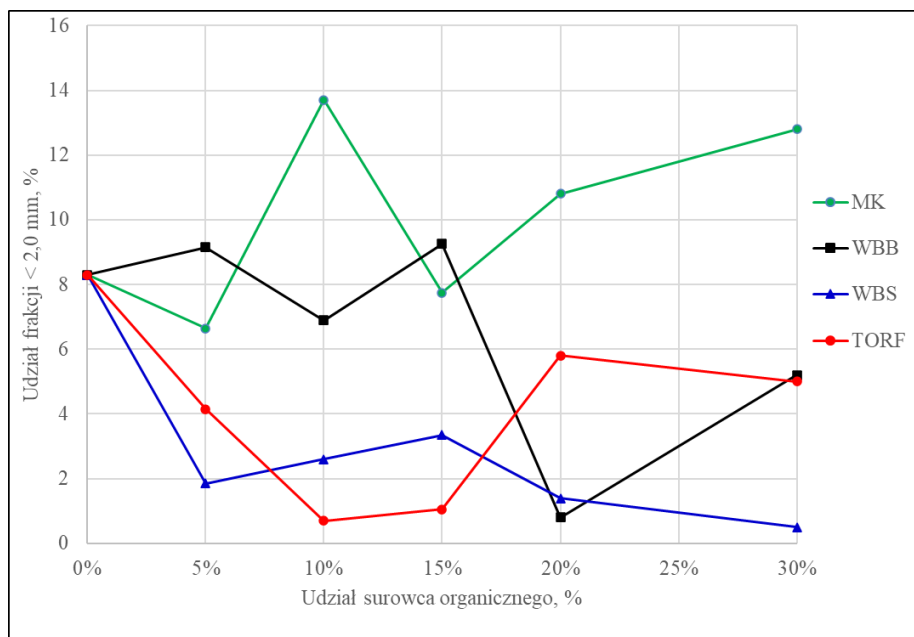
Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono zależności przedstawiające wpływ dodatków organicznych na rozkład granulometryczny otrzymanych materiałów nawozowych.

Wpływ ilości dodatków organicznych na wielkość podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2-5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formulacji NPK 4-18-23 przedstawiono odpowiednio na Rys. 22, Rys. 23 i Rys. 24.

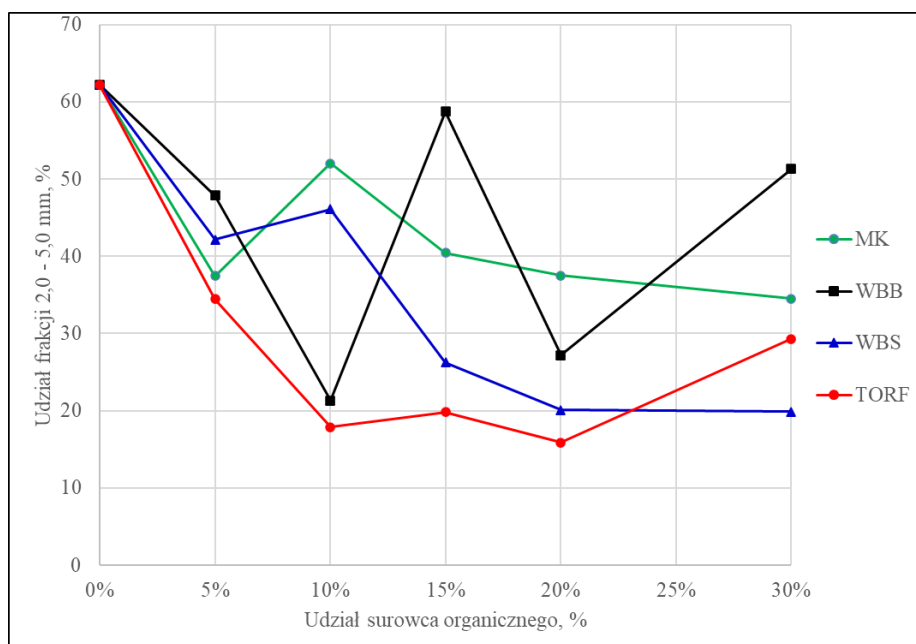
Tabela 11. Skład granulometryczny otrzymanych materiałów nawozowych.

NPK 4-18-23		Granulometria, %			NPK 5-10-20		Granulometria, %			NPK 3-10-12		Granulometria, %		
Udział %		< 2 mm	2-5 mm	> 5 mm	Udział %		< 2 mm	2-5 mm	> 5 mm	Udział %		< 2 mm	2-5 mm	> 5 mm
-	0	8,30	62,20	29,50	-	-	6,20	68,30	25,50	-	-	0,60	40,30	59,10
MK	5	6,65	37,45	55,90	MK	5	15,55	44,30	40,15	MK	5	1,15	40,25	58,60
MK	10	13,70	52,00	34,30	MK	10	20,90	49,50	29,60	MK	10	1,80	42,10	56,10
MK	15	7,75	40,45	51,80	MK	15	20,40	36,00	43,60	MK	15	1,85	45,35	52,80
MK	20	10,80	37,50	51,70	MK	20	21,20	30,50	48,30	MK	20	1,20	24,60	74,20
MK	30	12,80	34,50	52,70	MK	30	15,00	46,70	38,30	MK	30	4,00	27,00	69,00
WBB	5	9,15	47,85	43,00	WBB	5	3,05	59,45	37,50	WBB	5	0,90	29,75	69,35
WBB	10	6,90	21,30	71,80	WBB	10	13,30	41,10	45,60	WBB	10	1,40	9,20	89,40
WBB	15	9,25	58,75	32,00	WBB	15	7,25	45,00	47,75	WBB	15	2,30	20,90	76,80
WBB	20	0,80	27,20	72,00	WBB	20	3,20	23,10	73,70	WBB	20	0,70	14,10	85,20
WBB	30	5,20	51,30	43,50	WBB	30	2,90	56,80	40,30	WBB	30	1,00	29,50	69,50
WBS	5	1,85	42,15	56,00	WBS	5	6,80	57,95	35,25	WBS	5	1,55	34,15	64,30
WBS	10	2,60	46,10	51,30	WBS	10	5,15	53,36	41,49	WBS	10	0,40	30,80	68,80
WBS	15	3,35	26,25	70,40	WBS	15	1,80	56,70	41,50	WBS	15	0,55	24,85	74,60
WBS	20	1,40	20,10	78,50	WBS	20	2,10	45,70	52,20	WBS	20	1,00	39,40	59,60
WBS	30	0,50	19,90	79,60	WBS	30	1,30	64,20	34,50	WBS	30	0,60	28,40	71,00
TORF	5	4,15	34,45	61,40	TORF	5	4,70	47,80	47,50	TORF	5	1,00	37,75	61,25
TORF	10	0,70	17,90	81,40	TORF	10	6,80	35,70	57,50	TORF	10	1,10	35,30	63,60
TORF	15	1,05	19,85	79,10	TORF	15	22,20	40,00	37,80	TORF	15	2,90	35,25	61,85
TORF	20	5,80	15,90	78,30	TORF	20	14,40	18,90	66,70	TORF	20	3,10	35,10	61,80
TORF	30	5,00	29,30	65,70	TORF	30	18,50	27,70	53,80	TORF	30	2,10	35,40	62,50

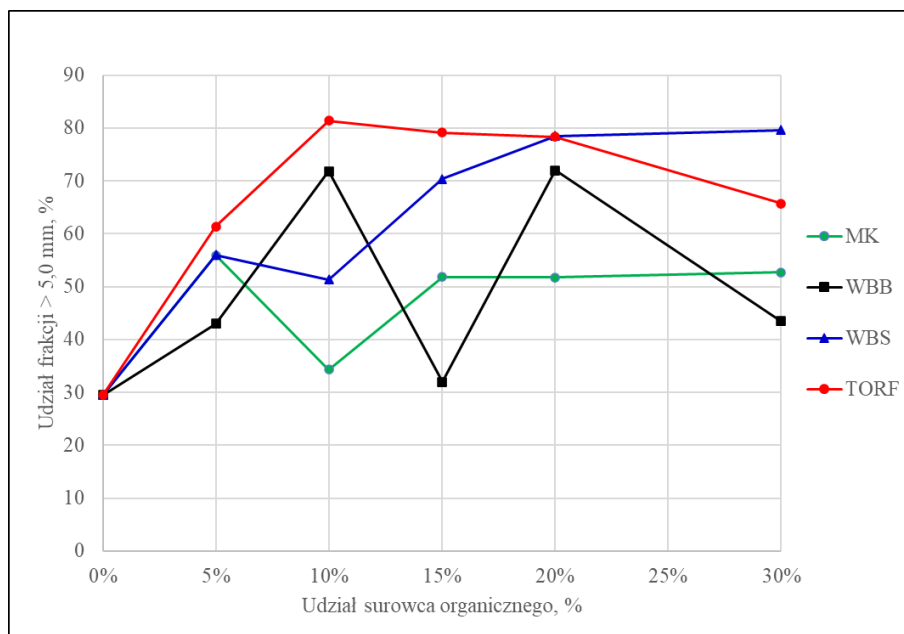




Rys. 22. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji podziarna (<2 mm) dla formułacji NPK 4-18-23.



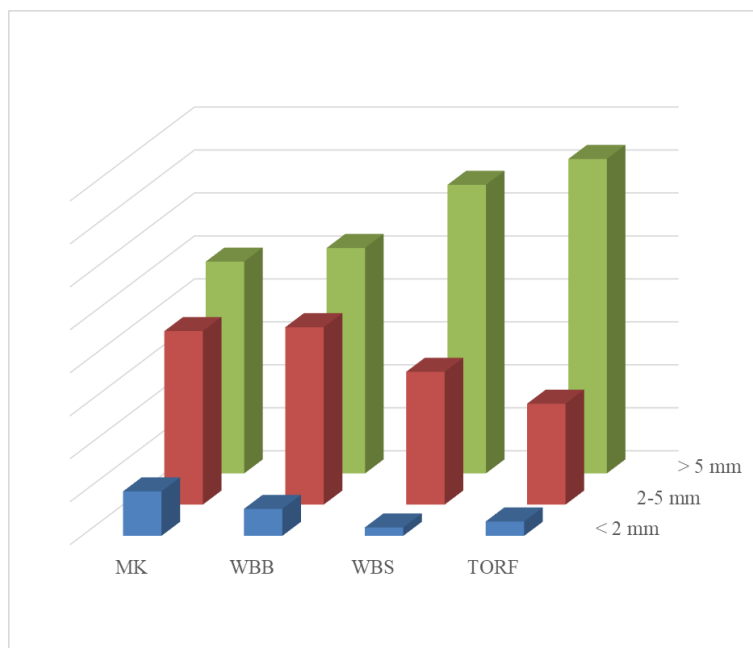
Rys. 23. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji właściwej (2-5 mm) dla formułacji NPK 4-18-23.



Rys. 24. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 4-18-23.

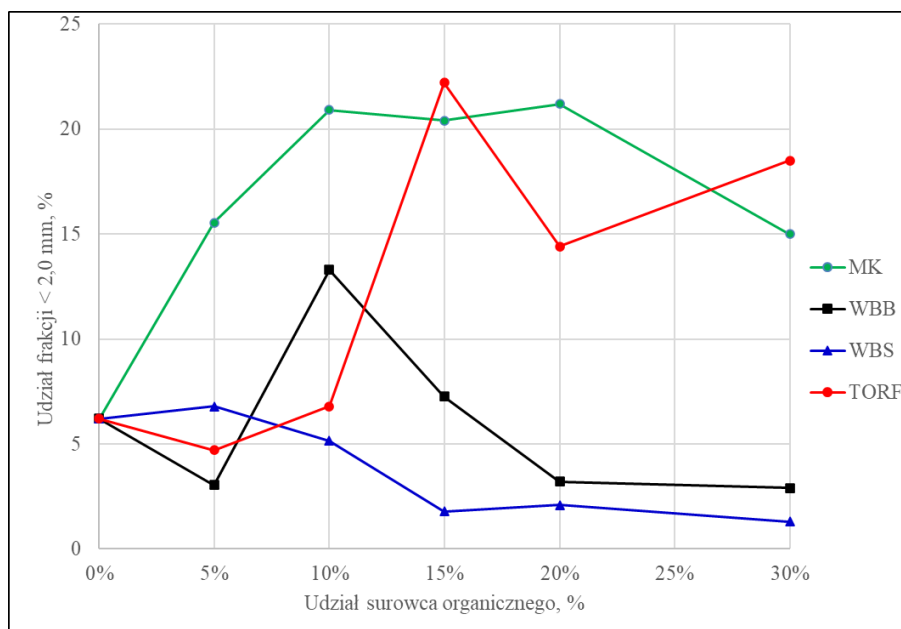
Na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że substancje organiczne, wprowadzone do formułacji NPK 4-18-23, miały istotny, choć różny wpływ na udziały poszczególnych frakcji. Dodatek WBB, WBS i TORFu spowodował kilkuprocentowy spadek udziału podziarna, natomiast wraz ze wzrostem zawartości MK udział podziarna zwiększał się (dla zawartości 30% MK o ok. 5%), co oznacza, że materiał ten nie sprzyjał procesowi granulacji w przypadku analizowanej formułacji nawozowej (Rys. 22). Udział frakcji właściwej zmniejszał się wyraźnie wraz ze wzrostem zawartości wszystkich dodatków organicznych (finalnie o ok. 20-40%) (Rys. 23), choć w przypadku WBS i TORFu odbywało się to kosztem zwiększonego udziału nadziarna (40-50% – promocja granulacji) (Rys. 24), a w przypadku MK kosztem zwiększonego udziału podziarna (degradacja granulacji), co potwierdza wcześniejsze obserwacje.

Graficzną wizualizację sumarycznego, całkowitego wpływu dodatków organicznych (przy wszystkich ich udziałach) na wielkość poszczególnych frakcji dla formułacji NPK 4-18-23 przedstawiono na Rys. 25. MK i TORF można uznać za przypadki skrajne, mniej korzystne, gdyż pierwszy z nich w największym stopniu promuje tworzenie podziarna, natomiast drugi nadziarna. Natomiast WBB i WBS są dodatkami bardziej korzystnymi dla analizowanej formułacji.

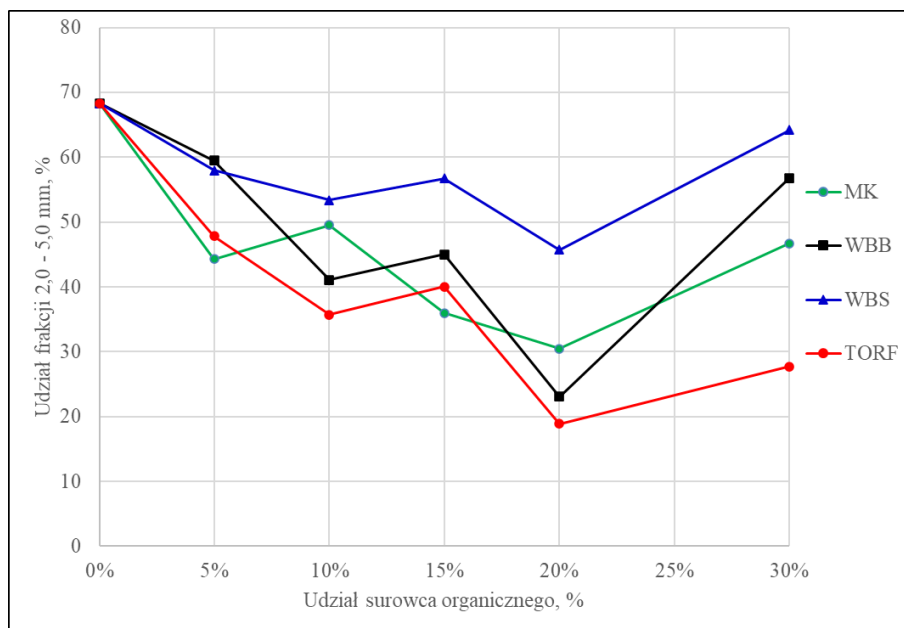


Rys. 25. Sumaryczny wpływ dodatków organicznych na udział poszczególnych frakcji dla formułacji NPK 4-18-23.

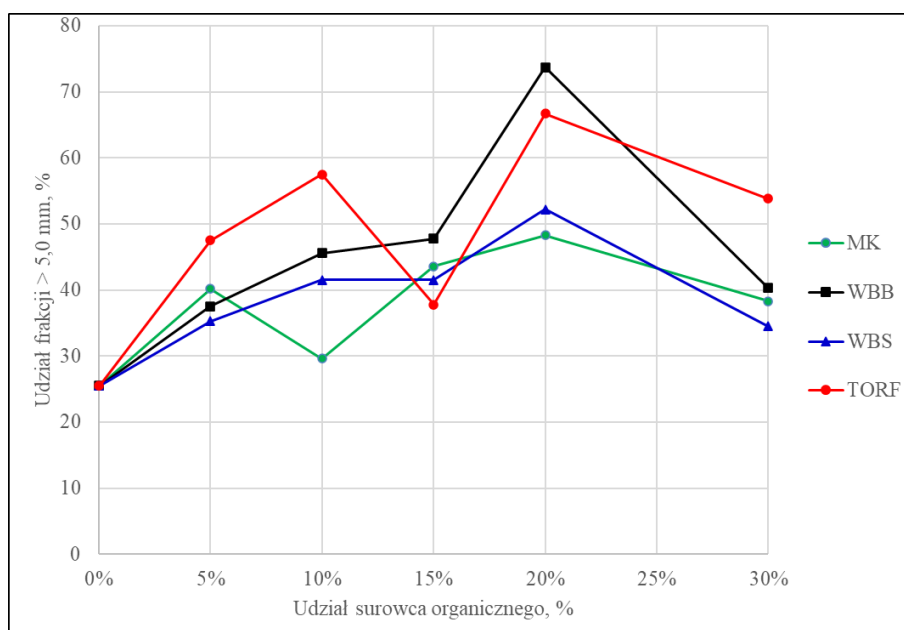
Wpływ ilości dodatków organicznych na wielkość podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2-5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 5-10-20 przedstawiono odpowiednio na Rys. 26, Rys. 27 i Rys. 28.



Rys. 26. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji podziarna (<2 mm) dla formułacji NPK 5-10-20.



Rys. 27. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji właściwej (2-5 mm) dla formułacji NPK 5-10-20.

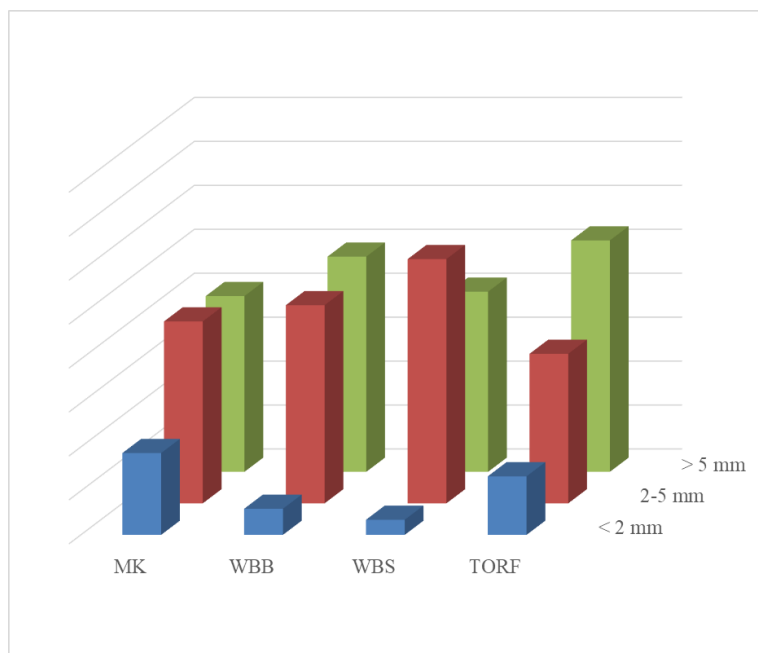


Rys. 28. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 5-10-20.

Podobnie jak w przypadku poprzedniej formułacji, na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że substancje organiczne, wprowadzone do formułacji NPK 5-10-20, miały wyraźny wpływ na skład granulometryczny otrzymanych materiałów. Dodatek MK i TORFu spowodował znaczny wzrost udziału podziarna (dla zawartości 30% o ok. 10%), co oznacza, że nie sprzyjały one procesowi granulacji, natomiast wraz ze wzrostem zawartości WBB i WBS można zaobserwować kilkuprocentowy spadek udziału

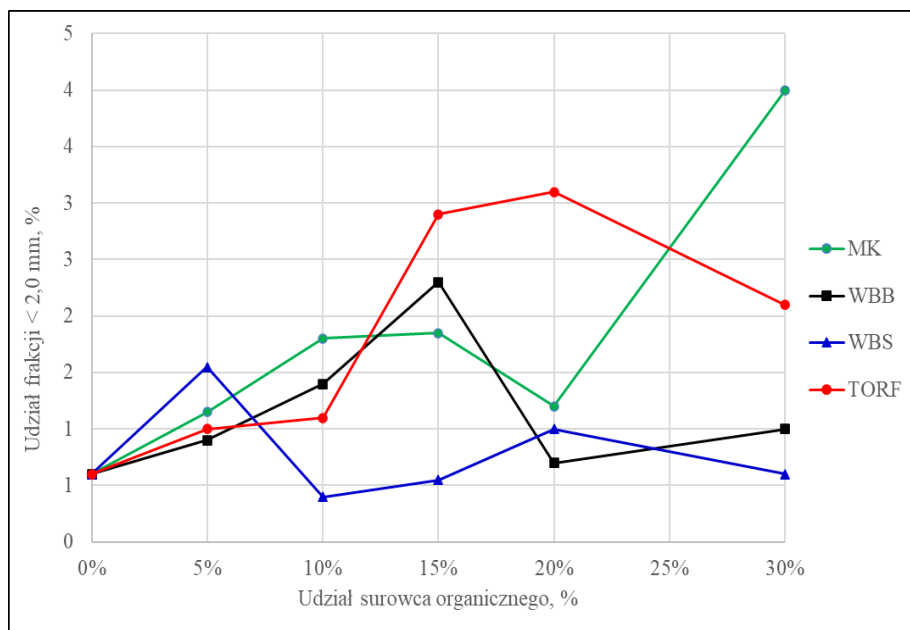
podziarna, czyli promocję procesu granulacji (Rys. 26). Wraz ze wzrostem zawartości wszystkich dodatków organicznych udział frakcji właściwej zmniejszał się (Rys. 27), natomiast udział nadziarna zwiększał się (Rys. 28), choć w przypadku WBS zarówno spadek jak i wzrost były najmniejsze, odpowiednio około 5% i 10%.

Graficzną wizualizację sumarycznego, całkowitego wpływu dodatków organicznych (przy wszystkich ich udziałach) na wielkość poszczególnych frakcji dla formułacji NPK 5-10-20 przedstawiono na Rys. 29. MK i TORF ponownie nie są korzystnymi dodatkami, gdyż oba w największym stopniu promują tworzenie podziarna (degradacja procesu granulacji). Najbardziej korzystnym dodatkiem dla analizowanej formułacji jest WBS, który w najmniejszym stopniu promuje podziarno i nadziarno, a w największym stopniu sprzyja tworzeniu frakcji właściwej.

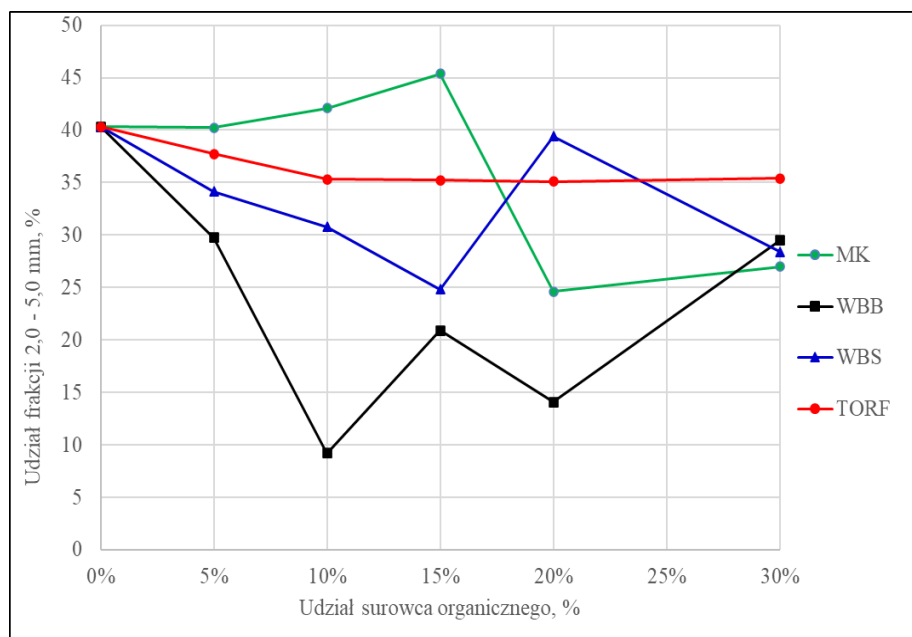


Rys. 29. Sumaryczny wpływ dodatków organicznych na udział poszczególnych frakcji dla formułacji NPK 5-10-20.

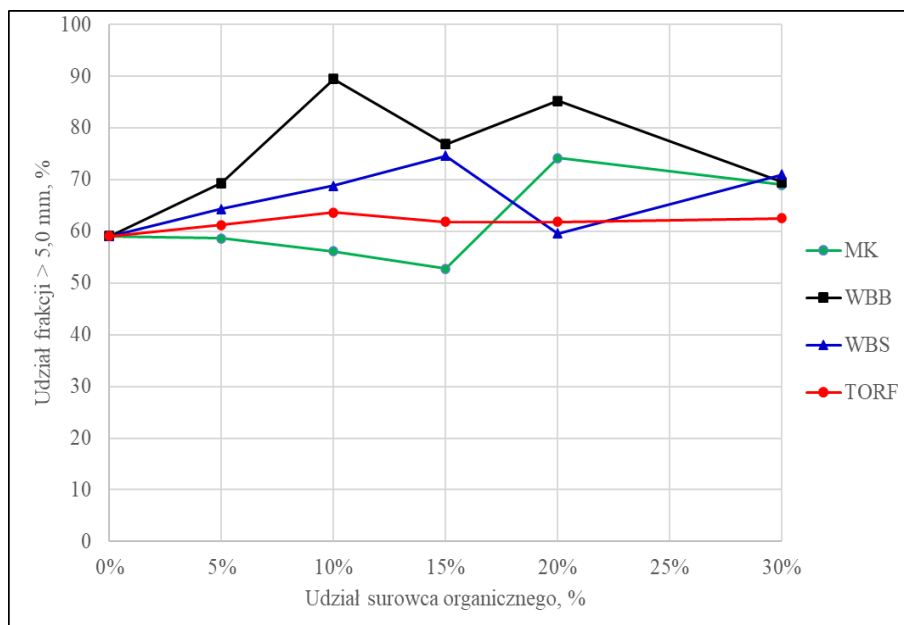
Wpływ ilości dodatków organicznych na wielkość podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2-5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 3-10-12 przedstawiono odpowiednio na Rys. 30, Rys. 31 i Rys. 32.



Rys. 30. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji podziarna (<2 mm) dla formułacji NPK 3-10-12.



Rys. 31. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji właściwej (2-5 mm) dla formułacji NPK 3-10-12.

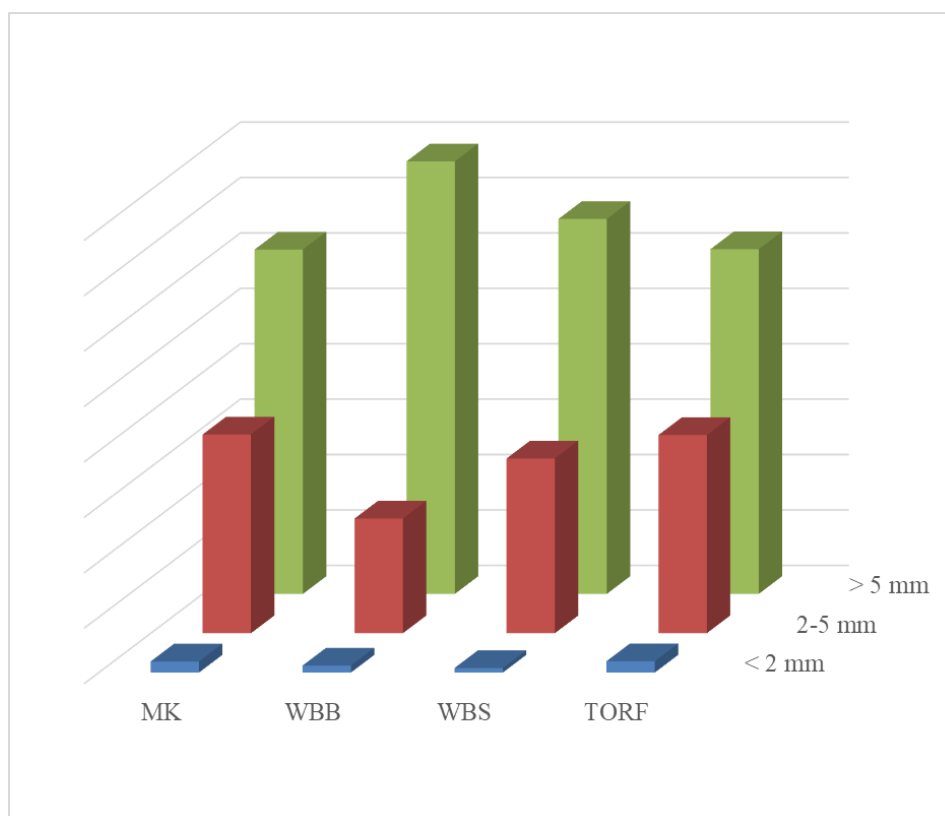


Rys. 32. Wpływ dodatków organicznych na wielkość frakcji nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 3-10-12.

Biorąc pod uwagę przedstawione zależności można wysnuć wnioski podobne lub analogiczne do analizy przeprowadzonej dla obu poprzednich formułacji nawozowych. W przypadku formułacji NPK 3-10-12, wprowadzenie substancji organicznych miało mniejszy, choć zauważalny wpływ na skład granulometryczny otrzymanych materiałów. Udział frakcji właściwej zmniejszał się finalnie o ok. 10% dla MK, WBS i WBB, najmniej dla TORFu (ok. 5%) (Rys. 31). W przypadku WBB i WBS odbywało się to kosztem tylko zwiększonego udziału nadziarna (finalnie o ok. 10%) (Rys. 32), gdyż zawartość podziarna dla tych dodatków można uznać za stałą (Rys. 30). Z kolei w przypadku TORFU odbywało się to kosztem niewielkiego wzrostu podziarna (Rys. 30) i nadziarna (Rys. 32). Wprowadzenie MK zwiększało w podobnym stopniu udział nadziarna (finalnie o ok. 10%) (Rys. 32), ale najbardziej ze wszystkich dodatków zwiększało udział podziarna (Rys. 30). Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na jeden istotny szczegół dotyczący składu granulometrycznego analizowanej formułacji. Materiał wyjściowy (0% dodatków) charakteryzuje się zawartością frakcji właściwej ok. 40% i nadziarna ok. 60%, natomiast, w porównaniu z pozostałymi dwoma formułami, zawiera najmniejszą, nieznaczną ilość podziarna. Z doświadczenia przemysłowego rzeczywiście wynika, że nawozy z dodatkiem superfosfatu stosunkowo łatwo i szybko się granulują, z istotną tendencją do promocji nadgranulatu.

Potwierdzeniem powyższych obserwacji może być także graficzna wizualizacja sumarycznego, całkowitego wpływu dodatków organicznych (przy wszystkich ich udziałach) na wielkość poszczególnych frakcji dla formułacji NPK 3-10-12, którą przedstawiono na

Rys. 33. Przy użyciu wszystkich surowców organicznych zauważalny jest silny wpływ na promocję nadgranulacji materiału nawozowego, który już bez dodatków wykazuje znaczną tendencję do tworzenia nadziarna. Zastosowanie MK w formulacji zawierającej superfosfat ograniczało tworzenie się nadziarna, co sprawia, że ten dodatek w przypadku analizowanej formulacji należy uznać za bardziej korzystny.



Rys. 33. Sumaryczny wpływ dodatków organicznych na udział poszczególnych frakcji dla formulacji NPK 3-10-12.

Dla wszystkich materiałów nawozowych otrzymanych w wyniku procesu granulacji w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono analizę zawartości  $N_{amon.}$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ , węgla całkowitego oraz wartości pH, zgodnie z metodykami opisanymi w punkcie 7. Wyniki uzyskanych pomiarów dla formulacji NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 i NPK 3-10-12 zamieszczono odpowiednio w Tabeli 12, Tabeli 13 i Tabeli 14. W każdej tabeli umieszczono również informację o wyznaczonej analitycznie zawartości węgla całkowitego we wszystkich wykorzystanych w preparatyce surowcach organicznych oraz obliczeniową zawartość węgla w każdej wytworzonej formulacji.



Tabela 12. Zawartości  $N_{\text{amon.}}$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ , węgla całkowitego oraz wartości pH dla formułacji NPK 4-18-23 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych oraz zawartości węgla w surowcach organicznych.

Lp.	Formuła	Surowiec organiczny	Udział procentowy	$N_{\text{amon.}}$	$P_2O_5$	$K_2O$	$MgO$	pH	Węgiel całkowity	Zawartości węgla w surowcu, %			
										MK	WBB	WBS	TORF
										22,60	53,30	46,70	50,10
1	NPK 4-18-23	-	-	4,50	17,40	23,85	4,20	5,17	0,31	Wyliczeniowe zawartości węgla w formule			
2	NPK 4-18-23	MK	5	4,30	18,60	23,00	3,10	3,23	1,22	1,13			
3	NPK 4-18-23	MK	10	4,70	18,45	23,10	1,80	3,94	2,00	2,26			
4	NPK 4-18-23	MK	15	4,40	17,70	24,00	1,10	3,59	3,62	3,39			
5	NPK 4-18-23	MK	20	4,35	17,22	22,43	2,61	5,40	5,56	4,52			
6	NPK 4-18-23	MK	30	3,90	18,60	22,80	-	4,78	6,96	6,78			
7	NPK 4-18-23	WBB	5	5,00	18,30	25,30	2,50	4,27	2,89		2,67		
8	NPK 4-18-23	WBB	10	4,80	17,00	23,10	1,90	3,96	5,53		5,33		
9	NPK 4-18-23	WBB	15	5,00	17,20	23,40	0,80	3,30	7,52		8,00		
10	NPK 4-18-23	WBB	20	4,30	16,48	22,27	2,80	5,00	9,94		10,66		
11	NPK 4-18-23	WBB	30	4,10	17,90	22,60	-	2,95	13,30		15,99		
12	NPK 4-18-23	WBS	5	5,20	17,70	24,20	2,90	4,60	2,32			2,34	
13	NPK 4-18-23	WBS	10	4,70	17,95	24,85	1,60	4,21	4,58			4,67	
14	NPK 4-18-23	WBS	15	5,30	18,10	23,20	1,00	3,43	6,71			7,01	
15	NPK 4-18-23	WBS	20	3,80	17,15	22,84	2,90	5,20	9,13			9,34	
16	NPK 4-18-23	WBS	30	4,40	18,50	23,60	-	3,03	12,01			14,01	
17	NPK 4-18-23	TORF	5	5,10	17,90	21,95	3,45	3,82	1,69				2,51
18	NPK 4-18-23	TORF	10	5,25	18,90	23,30	2,15	3,04	3,04				5,01
19	NPK 4-18-23	TORF	15	4,70	19,70	22,90	0,90	2,70	4,05				7,52
20	NPK 4-18-23	TORF	20	5,01	18,19	22,27	2,83	5,19	8,82				10,02
21	NPK 4-18-23	TORF	30	4,31	18,22	22,88	0,87	3,10	15,02				15,03

Tabela 13. Zawartości  $N_{\text{amon.}}$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ , węgla całkowitego oraz wartości pH dla formułacji NPK 5-10-20 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych, oraz zawartości węgla w surowcach organicznych.

Lp.	Formuła	Surowiec organiczny	Udział %	$N_{\text{amon.}}$	$P_2O_5$	$K_2O$	$MgO$	pH	Węgiel całkowity	Zawartości węgla w surowcu, %			
										MK	WBB	WBS	TORF
										22,60	53,30	46,70	50,10
1	NPK 5-10-20	-	-	4,65	10,10	19,55	8,50	5,40	1,12	Wyliczeniowe zawartości węgla w formule			
2	NPK 5-10-20	MK	5	4,55	9,55	18,80	7,00	5,92	2,14	1,13			
3	NPK 5-10-20	MK	10	4,60	9,40	19,60	5,75	5,97	3,00	2,26			
4	NPK 5-10-20	MK	15	4,50	10,55	18,35	5,10	5,00	4,22	3,39			
5	NPK 5-10-20	MK	20	4,21	9,93	18,37	3,49	6,04	5,31	4,52			
6	NPK 5-10-20	MK	30	4,95	9,65	21,30	0,40	4,95	7,29	6,78			
7	NPK 5-10-20	WBB	5	4,65	8,80	19,95	7,20	5,98	2,57		2,67		
8	NPK 5-10-20	WBB	10	4,65	9,20	21,05	5,55	4,90	5,11		5,33		
9	NPK 5-10-20	WBB	15	5,30	9,45	20,85	5,20	4,62	6,95		8,00		
10	NPK 5-10-20	WBB	20	4,71	10,17	19,13	4,30	5,66	9,97		10,66		
11	NPK 5-10-20	WBB	30	4,90	10,90	20,15	0,80	3,10	13,35		15,99		
12	NPK 5-10-20	WBS	5	4,60	9,45	20,30	6,60	5,47	2,68			2,34	
13	NPK 5-10-20	WBS	10	4,85	9,80	20,45	5,80	5,00	3,66			4,67	
14	NPK 5-10-20	WBS	15	4,75	9,50	23,40	4,55	5,13	5,32			7,01	
15	NPK 5-10-20	WBS	20	4,71	9,90	19,02	3,50	5,87	9,75			9,34	
16	NPK 5-10-20	WBS	30	4,70	11,70	20,00	0,45	2,83	12,66			14,01	
17	NPK 5-10-20	TORF	5	4,95	8,45	18,45	7,35	5,29	2,25				2,51
18	NPK 5-10-20	TORF	10	4,85	8,60	19,80	5,95	5,31	3,79				5,01
19	NPK 5-10-20	TORF	15	4,90	9,25	20,15	4,53	4,98	4,43				7,52
20	NPK 5-10-20	TORF	20	4,38	9,42	18,90	3,58	5,93	8,73				10,02
21	NPK 5-10-20	TORF	30	5,50	9,25	22,45	0,35	3,16	8,67				15,03

Tabela 14. Zawartości  $N_{\text{amon.}}$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ , węgla całkowitego oraz wartości pH dla formuł NPK 3-10-12 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych, oraz zawartości węgla w surowcach organicznych.

Lp.	Formuła	Surowiec organiczny	Udział %	$N_{\text{amon.}}$	$P_2O_5$	$K_2O$	$MgO$	pH	Węgiel całkowity	Zawartości węgla w surowcu, %			
										MK	WBB	WBS	TORF
										22,60	53,30	46,70	50,10
1	NPK 3-10-12	-	-	3,00	10,30	12,28	7,79	6,09	0,68	Wyliczeniowe zawartości węgla w formule			
2	NPK 3-10-12	MK	5	2,50	10,52	11,12	6,48		1,73	1,13			
3	NPK 3-10-12	MK	10	2,70	10,11	11,03	1,90		3,01	2,26			
4	NPK 3-10-12	MK	15	2,79	10,03	11,02	5,38		5,39	3,39			
5	NPK 3-10-12	MK	20	2,50	10,11	15,41	3,70		5,22	4,52			
6	NPK 3-10-12	MK	30	2,50	10,12	10,70	1,82		7,27	6,78			
7	NPK 3-10-12	WBB	5	2,80	10,00	11,15	7,01		3,17		2,67		
8	NPK 3-10-12	WBB	10	2,71	10,01	10,97	5,90		6,99		5,33		
9	NPK 3-10-12	WBB	15	2,70	9,91	11,28	4,91		7,81		8,00		
10	NPK 3-10-12	WBB	20	2,70	9,81	11,15	3,50		9,85		10,66		
11	NPK 3-10-12	WBB	30	2,70	9,71	10,78	1,41		14,20		15,99		
12	NPK 3-10-12	WBS	5	2,90	10,22	12,12	6,70		2,63			2,34	
13	NPK 3-10-12	WBS	10	2,70	9,88	11,46	5,81		5,55			4,67	
14	NPK 3-10-12	WBS	15	2,70	9,88	11,65	4,70		7,43			7,01	
15	NPK 3-10-12	WBS	20	2,60	9,76	11,30	3,60		9,20			9,34	
16	NPK 3-10-12	WBS	30	2,60	9,59	10,74	1,70		13,22			14,01	
17	NPK 3-10-12	TORF	5	2,59	9,55	12,15	7,01		2,74			2,51	
18	NPK 3-10-12	TORF	10	2,69	9,86	11,72	5,71		5,55			5,01	
19	NPK 3-10-12	TORF	15	2,77	9,88	12,33	5,60		6,99			7,52	
20	NPK 3-10-12	TORF	20	2,58	9,49	11,04	3,61		8,86			10,02	
21	NPK 3-10-12	TORF	30	2,59	9,38	10,81	1,59		12,89			15,03	

Biorąc pod uwagę wyniki oznaczeń dla poszczególnych formuł, można obliczyć średnie zawartości makroskładników, wynoszące: w przypadku NPK 4-18-23 (Tabela 12) –  $(4,63 \pm 0,44)\%$  dla azotu,  $(17,96 \pm 0,74)\%$  dla  $P_2O_5$ ,  $(23,23 \pm 0,84)\%$  dla  $K_2O$ , w przypadku NPK 5-10-20 (Tabela 13) –  $(4,76 \pm 0,28)\%$  dla azotu,  $(9,67 \pm 0,75)\%$  dla  $P_2O_5$ ,  $(20,00 \pm 1,30)\%$  dla  $K_2O$ , oraz w przypadku NPK 3-10-12 (Tabela 14) –  $(2,68 \pm 0,13)\%$  dla azotu,  $(9,91 \pm 0,28)\%$  dla  $P_2O_5$ ,  $(11,54 \pm 1,03)\%$  dla  $K_2O$ . Nie zaobserwowano wpływu ilości dodatków organicznych na udział wyżej wymienionych makroelementów w poszczególnych formułach, natomiast wraz ze wzrostem ilości dodatków z oczywistych powodów wzrasta udział węgla całkowitego w wytworzonych materiałach nawozowych. Uwzględniając oznaczoną analitycznie zawartość węgla całkowitego w MK, WBB, WBS i TORFie można również tę zawartość wyliczyć (oszacować). Przykładowo: dla formuł (NPK 3-10-12 WBB15), przy analitycznie oznaczonej zawartości węgla całkowitego w WBB (53,3%), 15% udział tego materiału w formułach daje wyliczeniową zawartość węgla – 8,00%, co jest zbliżone do jego zawartości oznaczonej analitycznie – 7,81%.

Zbieżność analitycznie oznaczonych zawartości makroelementów z zaplanowanym składem formuł i wyliczeniową zawartością węgla świadczy o prawidłowej kompozycji formuł nawozowych oraz właściwie (poprawnie) przeprowadzonych procesach granulacji.

Otrzymane materiały nawozowe poddano również badaniom twardości (wytrzymałości statycznej) i ścieralności (wytrzymałości dynamicznej). Uzyskane wyniki badań umieszczono w Tabelach 15 i 16.

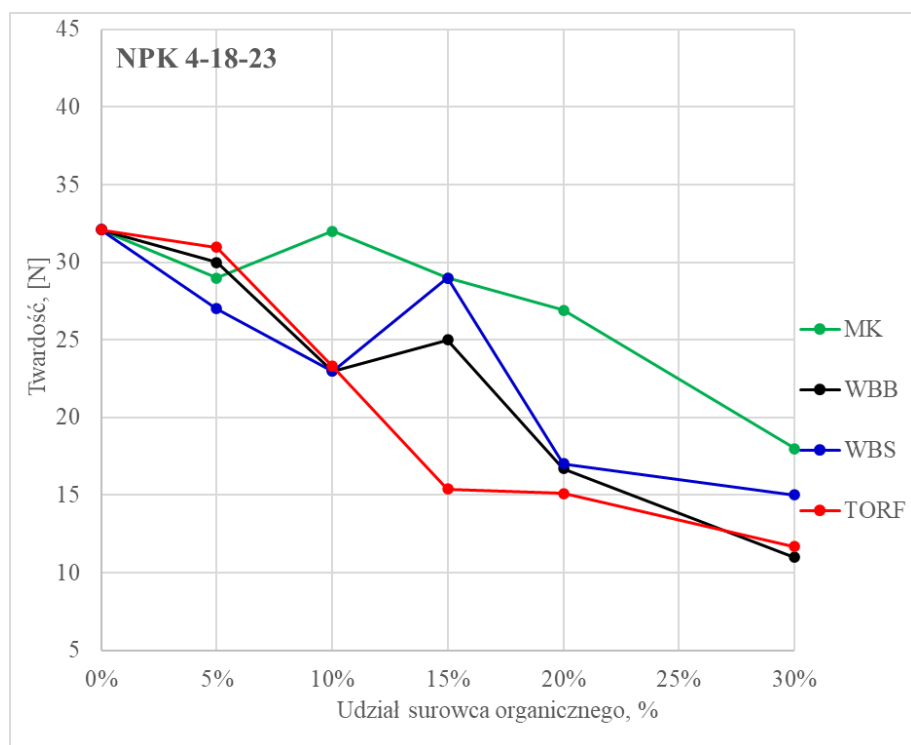
Tabela 15. Wyniki pomiarów twardości dla poszczególnych formułacji.

Surowiec organiczny	Udział, %	NPK 4-18-23	NPK 5-10-20	NPK 3-10-12
		Twardość, N		
<b>bez dodatku</b>	<b>0</b>	<b>32,10</b>	<b>40,60</b>	<b>28,73</b>
MK	5	29,00	30,43	23,80
MK	10	32,00	30,50	21,27
MK	15	29,00	22,70	16,40
MK	20	26,90	18,73	15,43
MK	30	18,00	20,70	20,27
WBB	5	30,00	28,80	29,40
WBB	10	23,00	20,47	22,83
WBB	15	25,00	17,73	16,87
WBB	20	16,70	15,20	16,17
WBB	30	11,00	17,70	18,87
WBS	5	27,00	22,77	35,47
WBS	10	23,00	25,83	20,43
WBS	15	29,00	20,23	19,10
WBS	20	17,03	13,47	19,20
WBS	30	15,00	20,10	19,77
TORF	5	30,97	25,23	31,47
TORF	10	23,30	24,37	20,90
TORF	15	15,40	13,60	17,73
TORF	20	15,10	10,00	14,53
TORF	30	11,69	8,66	15,43

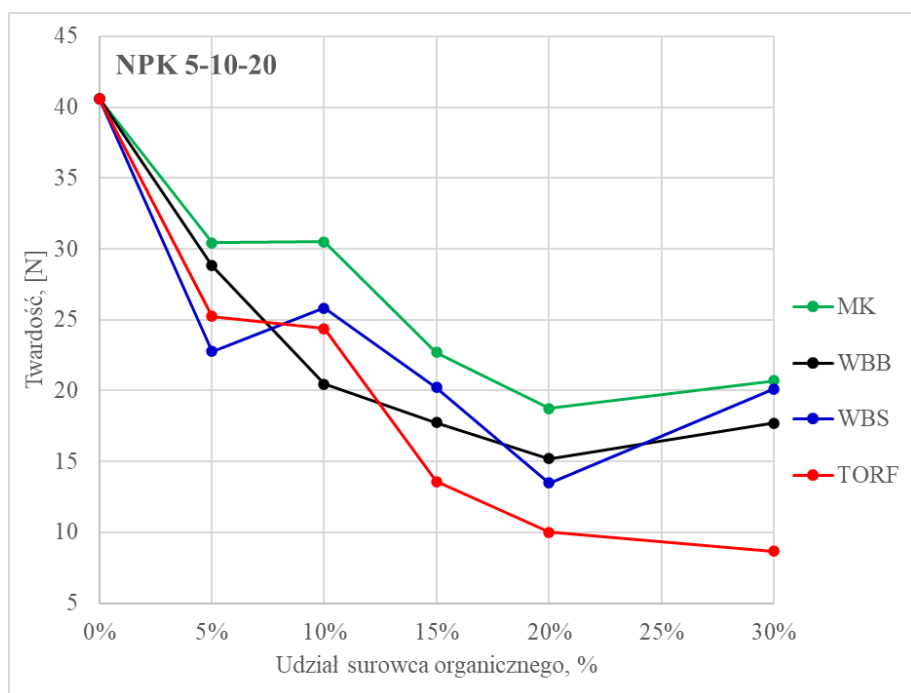
Tabela 16. Wyniki pomiarów ścieralności dla poszczególnych formułacji.

Surowiec organiczny	Udział, %	NPK 4-18-23	NPK 5-10-20	NPK 3-10-12
		< 1 mm		
<b>bez dodatku</b>	<b>0</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>1,12</b>
MK	5	2,10	4,30	0,09
MK	10	2,50	6,60	0,24
MK	15	1,80	6,80	0,03
MK	20	1,20	4,88	0,40
MK	30	1,80	6,80	0,07
WBB	5	1,70	2,90	0,50
WBB	10	2,10	5,10	0,30
WBB	15	1,00	3,70	1,00
WBB	20	1,96	0,46	0,16
WBB	30	1,20	2,50	2,50
WBS	5	0,40	3,60	0,94
WBS	10	1,00	3,90	0,90
WBS	15	0,80	1,40	2,14
WBS	20	0,33	2,18	2,40
WBS	30	0,50	2,20	1,90
TORF	5	3,80	2,60	0,30
TORF	10	3,50	3,40	0,70
TORF	15	2,80	6,44	1,10
TORF	20	2,20	8,18	3,10
TORF	30	3,30	3,60	4,10

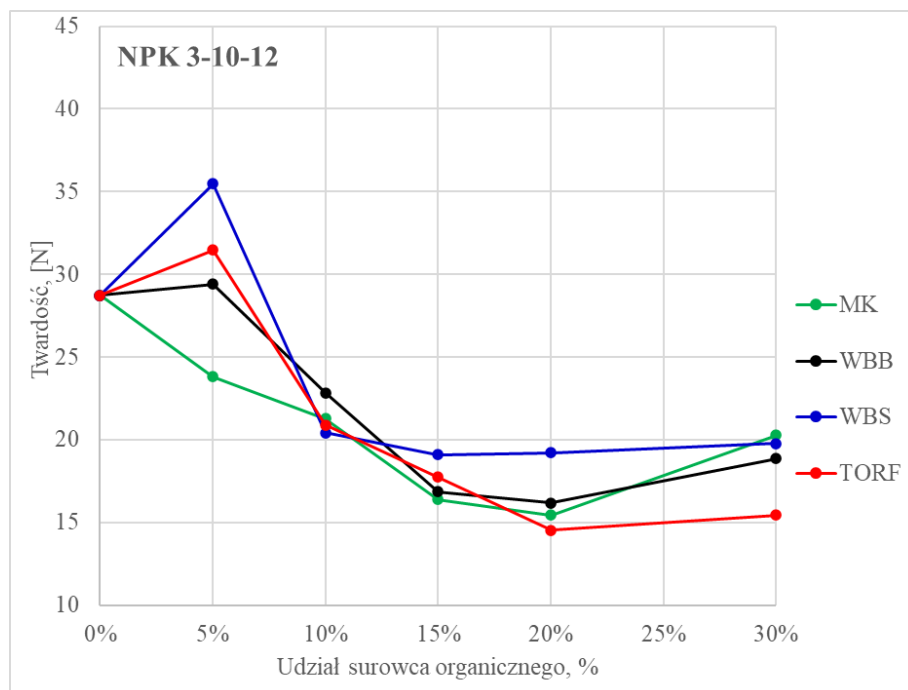
Na podstawie wyników zamieszczonych w Tabeli 15 sporządzono zależności wpływu zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 oraz NPK 3-10-12 i przedstawiono odpowiednio na Rys. 34, 35 i 36.



Rys. 34. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 4-18-23.



Rys. 35. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 5-10-20.



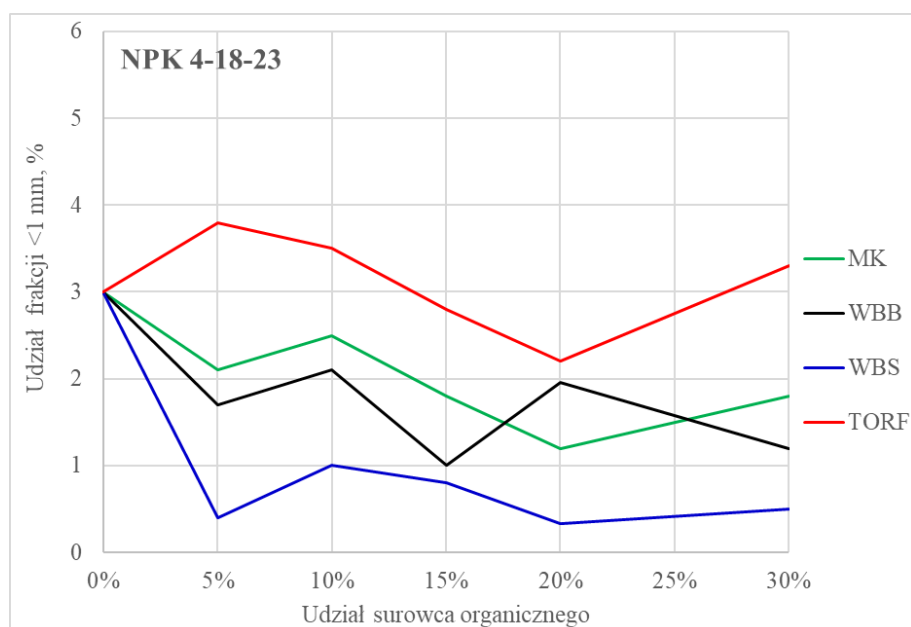
Rys. 36. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 3-10-12.

Granulowane nawozy mineralne są materiałami kruchymi i mogą łatwo ulegać zniszczeniu na skutek działania sił zewnętrznych. Granule nawozowe są porowate, zawierają różne stałe, krystaliczne związki chemiczne z wieloma wadami, przemieszczeniami i krawędziami kryształów [121, 122]. Jakąkolwiek nieciągłość w masie granulki nawozowej należy traktować jako wadę i przyczynę potencjalnego wzrostu naprężeń. Uszkodzenie mechaniczne granulki nawozu, będące konsekwencją jej kruchego charakteru, wynika z pęknięcia na skutek gwałtownego wzrostu krytycznej wady materiału pod wpływem naprężeń rozciągających wywołanych w jego masie.

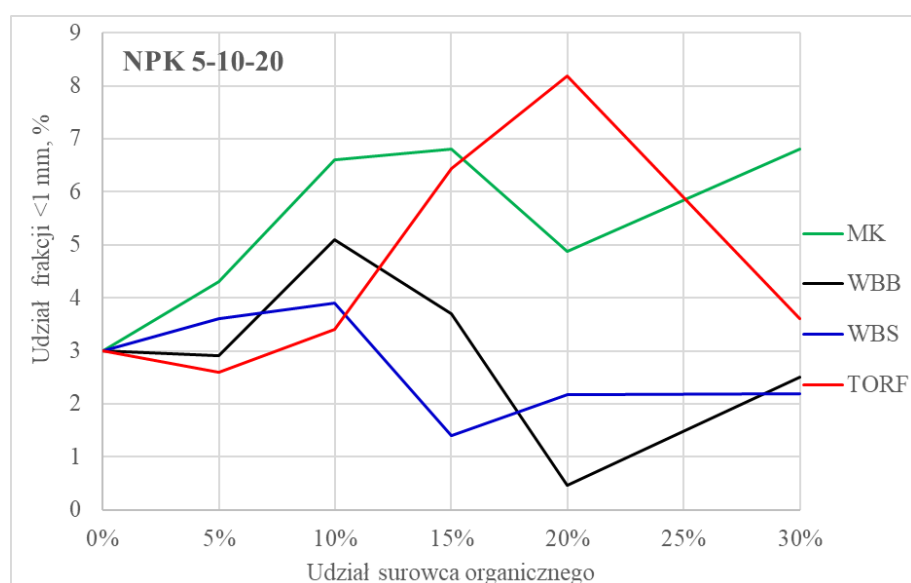
W przypadku formułacji nawozowych, które nie zawierały dodatkowej substancji organicznej, największą wartość twardości (41 N) wyznaczono dla NPK 5-10-20 (Rys. 35), a najmniejszą (28 N) dla NPK 3-10-12 (Rys. 36), co jest zrozumiałe, gdyż materiały nawozowe zawierające superfosfat charakteryzują się niższą wytrzymałością statyczną. Uzyskane wytrzymałości na zgniatanie (41 N i 28 N) odpowiadają ciśnieniu 4,1 kg/granulkę oraz 2,8 kg/granulkę i są porównywalne z danymi literaturowymi dla różnych granulowanych związków nawozowych: mocznika 1,5-3,5 kg/granulkę, superfosfatu potrójnego (TSP), 1,5-3 kg/granulkę, fosforanu monoamonowego (MAP), 2-3 kg/granulkę, czy siarczanu amonu 1,5-2,5 kg/granulkę [123]. Z doświadczenia przemysłowego (GA ZCh „Police” SA) również wynika, że wartość 2 kg/granulkę jest akceptowalnym poziomem twardości produkowanych granul nawozowych.

Wraz ze wzrostem zawartości dodatków organicznych wytrzymałość statyczna wszystkich formułacji nawozowych systematycznie zmniejszała się, by dla maksymalnego udziału dodatku (30%) osiągnąć wartości 15-20 N (1,5-2,0 kg/granulkę), co jest jeszcze porównywalne z przedstawionymi wyżej danymi literaturowymi, choć niekoniecznie akceptowalne w kontekście technologicznym.

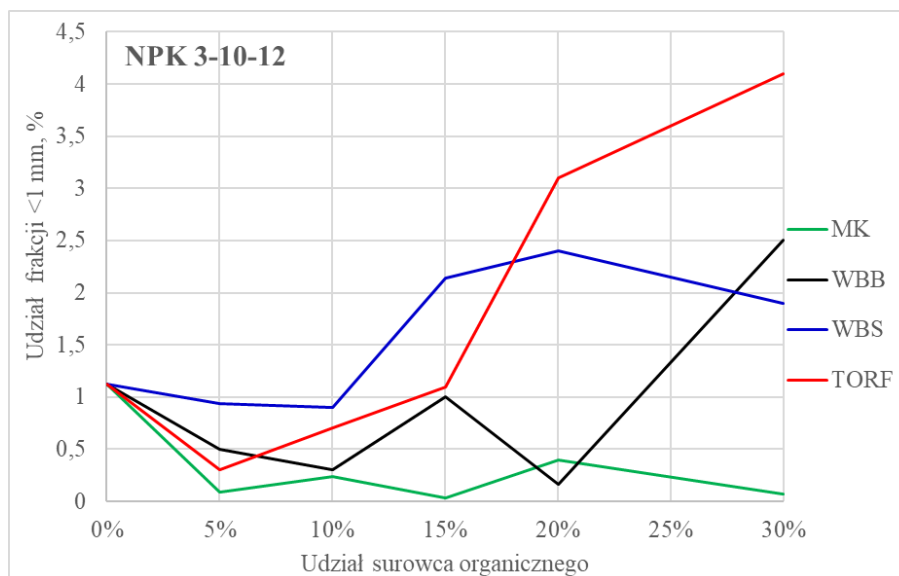
Na podstawie wyników zamieszczonych w Tabeli 16 sporządzono zależności wpływu zawartości dodatków organicznych na wytrzymałość dynamiczną (ścieralność) formułacji NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 oraz NPK 3-10-12 i przedstawiono odpowiednio na Rys. 37, 38 i 39.



Rys. 37. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 4-18-23.



Rys 38. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 5-10-20.



Rys 39. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 3-10-12.

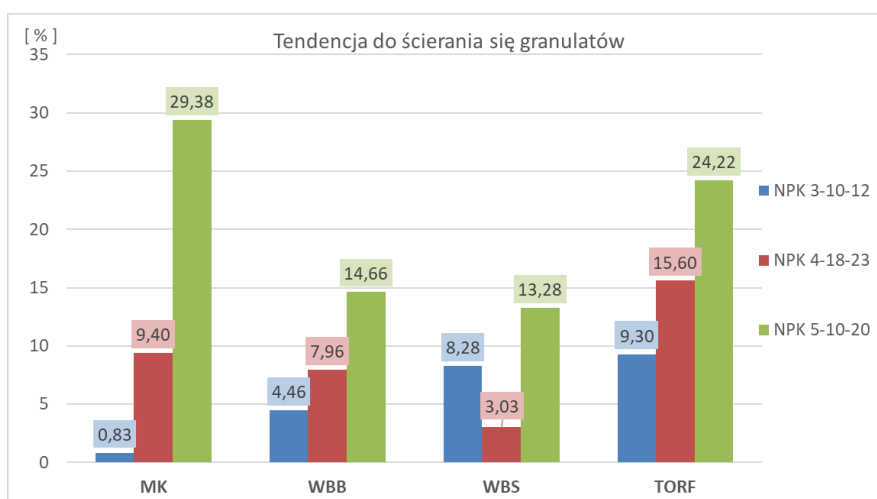
Wytrzymałość dynamiczna (ścieralność) jest podatnością materiału do zmniejszania swojej objętości i masy pod wpływem działania sił ścierających. Wpływ na ścieralność ma zarówno struktura materiału jak i jego wytrzymałość statyczna (twardość) oraz elastyczność. Nawozy granulowane są materiałami sypkimi i podlegają badaniom ścieralności. Obroty bębna, w których wykonano pomiary ścieralności badanych materiałów nawozowych, wraz z przemieszczającymi się stalowymi kulami imitują i intensyfikują procesy, jakie zachodzą podczas operacji transportowo-przeładunkowych nawozu, gdzie w wyniku zderzeń niesprężystych i sił tarcia dochodzi do ścierania wierzchniej warstwy materiału i powstawania pyłu. Miarą ścieralności badanych formułacji nawozowych była zawartość frakcji <1 mm.

Zwiększanie ilości TORFu wprowadzanego do formułacji NPK 4-18-23 nie wpływało w istotny sposób na wytrzymałość statyczną nawozu (Rys. 37). Zauważalny jest natomiast niewielki wpływ na poprawę tej własności (zmniejszający się udział frakcji <1 mm) przy zwiększaniu udziału MK i WBB. Otrzymane wyniki wskazują również na znaczny wpływ zwiększającego się udziału WBS na poprawę wytrzymałości dynamicznej granul. Po dodaniu 5% WBS ścieralność materiału, wyrażona procentowym udziałem frakcji <1 mm spada do 0,4% i utrzymuje się przy dalszym wzroście udziału WBS na średnim poziomie ok. 0,6%. Otrzymane wyniki sugerują, że dodatek WBS do formułacji NPK 4-18-23 poprawia wytrzymałość dynamiczną granul nawozowych.

W przypadku formułacji NPK 5-10-20, wzrastająca ilość MK i WBB wpływała negatywnie na wytrzymałość dynamiczną nawozu (zwiększający się udział frakcji <1 mm) (Rys. 38). Natomiast dodatek WBS i WBB nie wpływał w istotny sposób na ścieralność nawozu.

W przypadku formułacji NPK 3-10-12, istotny wpływ na wytrzymałość dynamiczną tego materiału nawozowego miał dodatek WBS oraz TORFu (Rys. 39). Tendencje badanych nawozów do ścierania rosną wraz ze wzrostem udziału wymienionych dodatków. Wprowadzenie początkowych ilości WBB (5-20%) nie wpływało istotnie na zmianę wytrzymałości granул nawozu na ścieranie. Dopiero przy wzroście udziału WBB do 30% odnotowano spadek wytrzymałości dynamicznej materiału nawozowego, wyrażony procentowym udziałem frakcji <1 mm wynoszącym 2,5%. Z kolei dodatek MK poprawiał nieznacznie wytrzymałość dynamiczną formułacji NPK 3-10-12 (Rys. 39), która wraz ze wzrostem MK utrzymywała się na dosyć niskim poziomie ok 0,6%.

Graficzną wizualizację sumarycznego, całkowitego wpływu dodatków organicznych (przy wszystkich ich udziałach) na wytrzymałość dynamiczną trzech formuł nawozowych umieszczono na Rys. 40. Przedstawione wyniki wskazują, że dodatek MK znacznie zmniejszał wytrzymałość dynamiczną nawozu NPK 5-10-20, natomiast miał najmniejszy wpływ na tendencję do ścierania nawozu NPK 3-10-12. Udział TORFu również znacznie pogorszał właściwości nawozu NPK 5-10-12 i istotnie wpływał na osłabienie wytrzymałości dynamicznej pozostałych formuł nawozowych. Wpływ WBB i WBS na tendencję granulatów nawozowych do ścierania był dużo mniejszy, a szczególnie dotyczy to wpływu WBS na właściwości granulatu NPK 4-18-23.



Rys. 40. Sumaryczny wpływ dodatków organicznych na wytrzymałość dynamiczną formułacji NPK 3-10-12.



## 8.2. Wpływ dodatku organicznego na przebieg procesu granulacji w skali półtechnicznej

Na podstawie analizy wyników uzyskanych w etapie laboratoryjnym wybrano dwie formuły nawozowe NPK 5-10-20 i NPK 4-18-23 oraz materiał organiczny węgiel brunatny Sieniawa (WBS) do dalszych badań w skali półtechnicznej. Granulację w skali półtechnicznej prowadzono na instalacji pracującej w trybie ciągłym, tak jak to się odbywa na wielkotonażowych instalacjach przemysłowych. Taki tryb pracy technologicznej pozwala uzyskać dla danego układu surowcowego odpowiedni stan równowagi procesu granulacji [95], co częściowo niweluje wpływ czynników niezwiązanych z procesem na otrzymywany materiał produkcyjny.

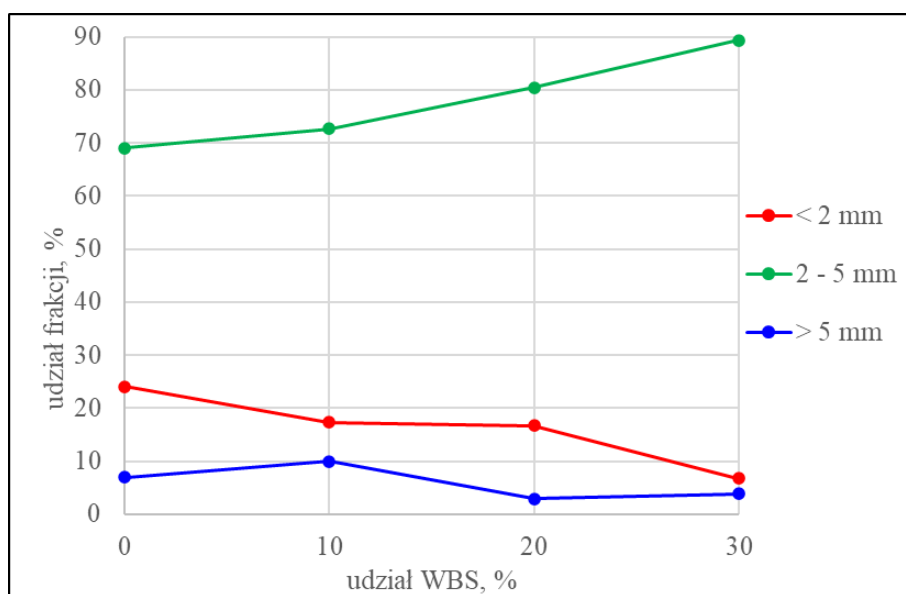
Próby w skali laboratoryjnej, prowadzone w cyklu okresowym, ograniczone były niewątpliwie ilością uzyskiwanego materiału, którego właściwości były wynikiem wszystkich zakłóceń występujących w procesie granulacji. Materiał w rezultacie charakteryzował się większą zmiennością właściwości spowodowaną nakładaniem się różnych czynników procesowych występujących przy danym procesie z różną intensywnością i nie wynikających z samego układu surowcowego.

Proces produkcji w trybie ciągłym pozwalał więc uzyskać większą ilość materiału oraz był mniej narażony na zakłócenia niezwiązane z układem surowcowym. Na instalacji półtechnicznej przeprowadzono próby granulacji obu formuł bez dodatku WBS jako granulatu porównawczego oraz z dodatkiem WBS w udziale 10%, 20%, 30%. Proces granulacji był utrzymywany przez podawanie do granulatora wody oraz pary wodnej jako czynników granulacyjnych. Regulowano również przepływem zawrotu do granulatora w celu utrzymywania odpowiedniej jakości procesu. Wraz ze wzrostem udziału WBS obserwowano wzrost zużycia wody procesowej. Miernikiem jakości procesu granulacji półtechnicznej obu formuł nawozowych z różną zawartością WBS był stosunek udziału poszczególnych frakcji w całej masie produktu, poddawanego klasyfikacji na przesiewaczach, podobnie jak ma to miejsce podczas produkcji w skali przemysłowej. Ilość uzyskanych frakcji granulacyjnych oraz ich udział procentowy przedstawiono w Tabeli 17.

Wpływ ilości dodatku WBS na wielkość frakcji uzyskanych w procesie granulacji w skali półtechnicznej przedstawiono na Rys. 41 dla formułacji nawozowej NPK 5-10-20 oraz na Rys. 42 dla formułacji nawozowej NPK 4-18-23.

Tabela 17. Skład granulacyjny formulacji nawozowych otrzymanych w procesie granulacji w skali półtechnicznej.

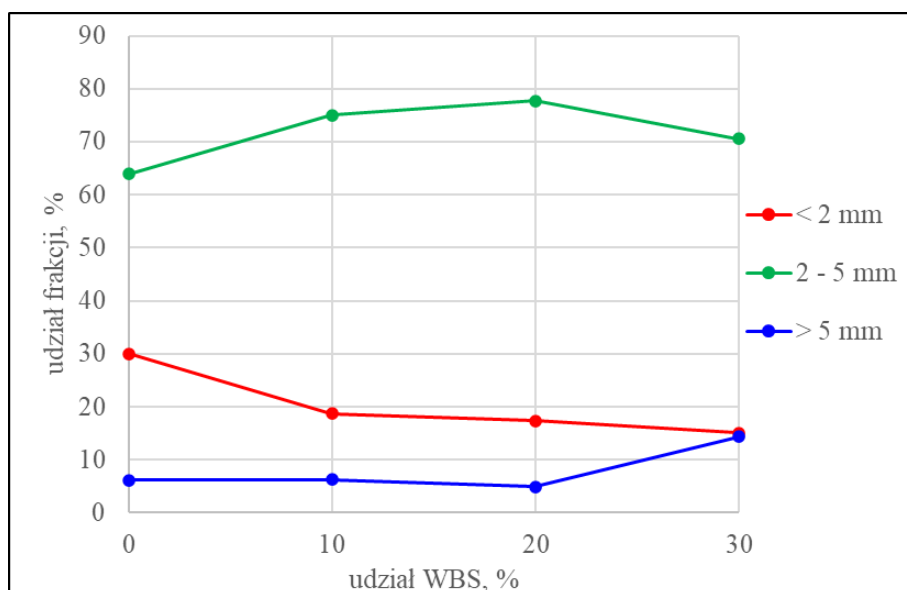
Formuła	Udział WBS, %	Wielkość frakcji granulacyjnych i ich udział w produkcie					
		< 2 mm		2 - 5 mm		> 5 mm	
		masa, kg	udział, %	masa, kg	udział, %	masa, kg	udział, %
<b>NPK 4-18-23</b>	<b>0</b>	<b>66,38</b>	<b>24,1</b>	<b>190,4</b>	<b>69,0</b>	<b>19,1</b>	<b>6,9</b>
NPK 4-18-23	10	24,70	17,3	103,6	72,7	14,3	10,0
NPK 4-18-23	20	23,96	16,7	115,3	80,4	4,1	2,9
NPK 4-18-23	30	10,06	6,8	132,3	89,4	5,7	3,8
<b>NPK 5-10-20</b>	<b>0</b>	<b>41,92</b>	<b>30,0</b>	<b>89,2</b>	<b>63,9</b>	<b>8,5</b>	<b>6,1</b>
NPK 5-10-20	10	28,35	18,7	113,7	75,0	9,5	6,3
NPK 5-10-20	20	26,06	17,3	116,8	77,7	7,4	4,9
NPK 5-10-20	30	26,11	15,1	121,9	70,6	24,7	14,3



Rys. 41. Wpływ dodatku WBS na wielkość frakcji podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2-5 mm) oraz frakcji nadziarna (>5 mm) dla formuł NPK 4-18-23.

Przedstawiona na Rys. 41 zależność wskazuje na znaczny wpływ dodatku WBS na granulację nawozu NPK 4-18-23. Wraz ze zwiększaniem zawartości WBS w materiale widoczny jest wzrost udziału frakcji właściwej. Przy wytwarzaniu nawozu bez dodatku WBS, udział frakcji 2-5 mm wynosił 69%, natomiast przy zawartości WBS 30% udział tej frakcji wzrósł o około 20%. Można również zauważyć, że wzrost frakcji 2-5 mm odbywał się głównie kosztem frakcji podziarna, która z 24,1% w granulacie bez udziału WBS spadła do 6,8% po zastosowaniu 30% WBS. Biorąc pod uwagę przedstawioną analizę składu

granulacyjnego można stwierdzić, że dodatek WBS korzystnie wpłynął na proces granulacji nawozu NPK 4-18-23, eliminując podziarno oraz promując oczekiwaną frakcję właściwą produktu.



Rys. 42. Wpływ dodatku WBS na wielkość frakcji podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2-5 mm) oraz frakcji nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 5-10-20.

W przypadku nawozu NPK 5-10-20 wzrost udziału frakcji właściwej nie jest tak znaczny, jak w przypadku nawozu NPK 4-18-23. Przy udziale WBS 10% i 20% widać wzrosty frakcji właściwej kosztem niepożądanego frakcji podziarna, jednak przy udziale WBS 30% nastąpił spadek frakcji właściwej i widoczne jest przesunięcie równowagi procesu w kierunku promocji nadziarna.

W celu obserwacji wpływu dodatku materiału organicznego WBS na właściwości fizyczne wytworzonych na instalacji półtechnicznej formułacji nawozowych NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20, granulaty poddano analizie wytrzymałości statycznej (twardości) i wytrzymałości dynamicznej (ścieralności). Wyniki pomiarów twardości umieszczono w Tabeli 18, natomiast wyniki pomiarów ścieralności przedstawia Tabela 19. Tabela 19 zawiera zestawienie poszczególnych frakcji uzyskanych w wyniku ścierania granul wielkości 2–5 mm każdego z nawozów z udziałem 10%, 20% i 30% WBS oraz nawozów bez dodatku WBS.

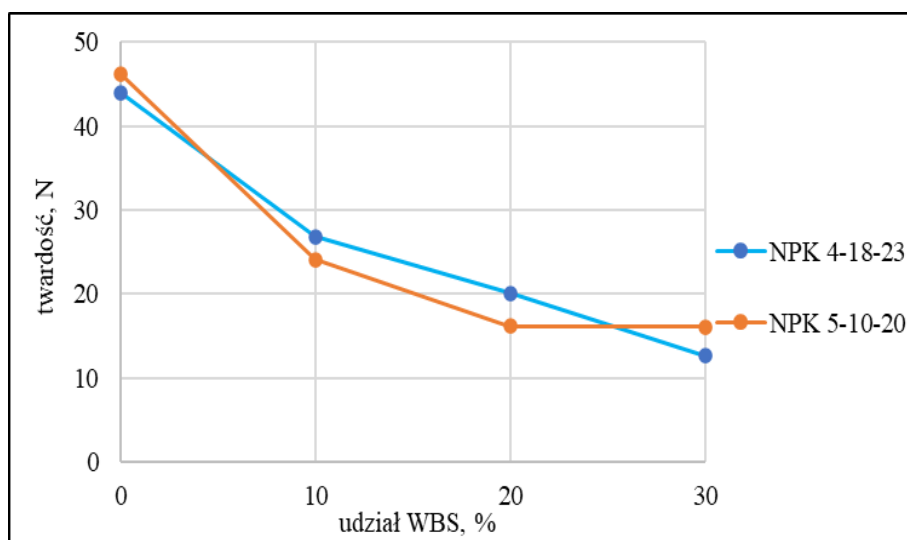
Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono zależności wytrzymałości statycznej i wytrzymałości dynamicznej od zawartości materiału organicznego WBS w wytworzonych nawozach NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20 i przedstawiono je na Rys. 43 i Rys. 44.

Tabela 18. Wyniki pomiarów twardości granulatów frakcji 2,8–3,15 mm dla formułacji nawozowych NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20.

Formuła	Udział WBS, %	Twardość, [N]
<b>NPK 4-18-23</b>	<b>0</b>	<b>44,03</b>
NPK 4-18-23	10	26,84
NPK 4-18-23	20	20,10
NPK 4-18-23	30	12,65
<b>NPK 5-10-20</b>	<b>0</b>	<b>46,27</b>
NPK 5-10-20	10	24,09
NPK 5-10-20	20	16,16
NPK 5-10-20	30	16,08

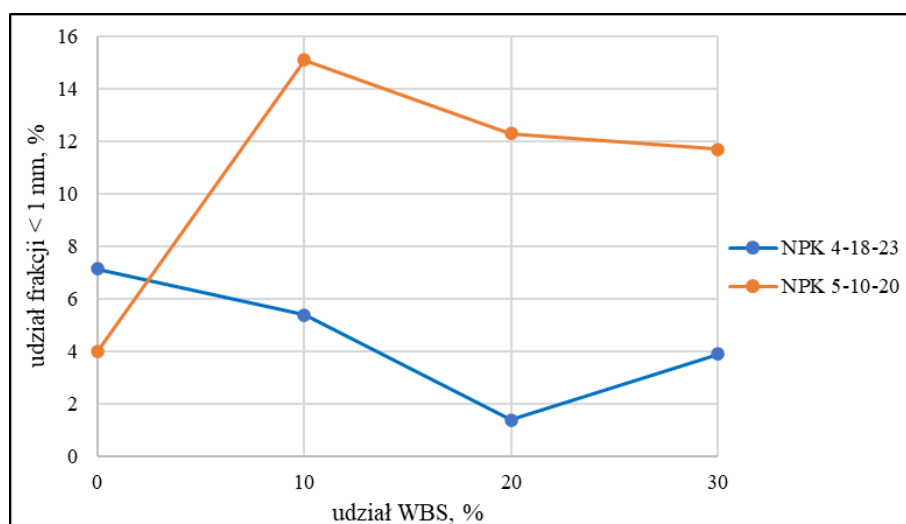
Tabela 19. Udział poszczególnych frakcji w materiale uzyskanym w wyniku pomiaru wytrzymałości dynamicznej granulatu 2-5 mm.

Formuła	Udział WBS, %	Uzyskane frakcje w wyniku ścierania granul 2-5mm, %				
		< 0,125 mm	0,125-0,5 mm	0,5-1,0 mm	1,0-2,0 mm	>2,0 mm
<b>NPK 4-18-23</b>	<b>0%</b>	<b>1,83</b>	<b>2,80</b>	<b>2,52</b>	<b>0,48</b>	<b>92,37</b>
NPK 4-18-23	10%	2,40	1,60	1,40	8,40	86,20
NPK 4-18-23	20%	0,70	0,40	0,30	0,70	97,90
NPK 4-18-23	30%	0,50	1,80	1,60	7,80	88,30
<b>NPK 5-10-20</b>	<b>0%</b>	<b>1,10</b>	<b>2,10</b>	<b>0,80</b>	<b>2,50</b>	<b>93,50</b>
NPK 5-10-20	10%	5,50	4,90	4,70	13,30	71,60
NPK 5-10-20	20%	5,00	4,50	2,80	23,00	64,70
NPK 5-10-20	30%	3,40	3,20	5,10	0,30	88,00



Rys. 43. Twardość granulatu frakcji 2,8–3,15 mm dla formułacji nawozowych NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20 wytworzonych z dodatkiem WBS.

Biorąc pod uwagę zależność przedstawioną na Rys. 43, można stwierdzić, że dodatek WBS istotnie obniżał wytrzymałość statyczną wytworzonych formułacji nawozowych NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20. Wraz ze wzrostem udziału WBS twardość granulatu malała w podobny sposób dla obu materiałów nawozowych. Przy udziale 10% WBS twardość nawozu NPK 4-18-23 spadła z około 44 N do około 27 N, a nawozu NPK 5-10-20 z około 46 N do około 24 N. Warto zauważyć, że podobną tendencję obserwowano również w analizach granulatów laboratoryjnych (Rys. 34 i Rys. 35). Zgodnie z doświadczeniami technologicznymi w GA ZCh Police SA obie wartości twardości (27 N i 24 N) uznaje się za bezpieczny poziom wytrzymałości statycznej nawozu. W przypadku 20% udziału WBS wytrzymałość nawozu NPK 5-10-20 spada już poniżej 20 N, a dla nawozu NPK 4-18-23 wynosi jeszcze akceptowalne technologicznie 20,1 N.



Rys. 44. Zależność wytrzymałości dynamicznej od zawartości materiału organicznego WBS w nawozach NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20.

Frakcja właściwa 2–5 mm, uzyskana w procesach granulacji nawozów NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20 z udziałem 10%, 20% i 30% WBS została poddana badaniom mających na celu określenie wpływ dodatku na uzyskiwaną wytrzymałość dynamiczną granulatu. Na Rys. 44 przedstawiono wpływ zwiększania udziału WBS w danym nawozie NPK na ścieralność granulatu uzyskanego na instalacji półtechnicznej. Biorąc pod uwagę przedstawioną zależność można zauważyć poprawę wytrzymałości dynamicznej granulatów wraz ze wzrostem udziału WBS w nawozie NPK 4-18-23. Podobny wpływ tego materiału organicznego obserwowano w wynikach analiz granulacji laboratoryjnej (Rys. 37), gdzie dodatek WBS znacznie poprawiał wytrzymałość dynamiczną nawozu NPK 4-18-23. W przypadku nawozu NPK 5-10-20 dodatek WBS spowodował znaczne pogorszenie się wytrzymałości tego nawozu na ścieranie. Wprowadzenie WBS do nawozu NPK 5-10-20

w ilości 10%, 20%, i 30% spowodowało wzrost wytwarzania się frakcji <1 mm pod wpływem ścierania z 4% do poziomu około 13%.

Materiały nawozowe NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20, uzyskane w wyniku procesu granulacji w skali półtechnicznej poddano pomiarom zawartości poszczególnych składników nawozowych. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w Tabeli 20, Tabeli 21 oraz Tabeli 22.

Tabela 20. Wyniki analiz składu podstawowego nawozów NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20, uzyskanych w wyniku procesu granulacji w skali półtechnicznej.

Formuła	Udział WBS, %	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	pH
		(całk.)	(całk.)	(przysw.)	(rozp.)	[%]				
NPK 4-18-23	0	4,20	18,32	18,15	12,98	23,78	6,97	3,68	5,27	6,21
NPK 4-18-23	10	4,17	18,28	17,96	14,00	24,16	5,34	3,92	6,88	6,20
NPK 4-18-23	20	4,14	18,35	18,24	15,38	22,70	2,97	3,37	6,07	4,03
NPK 4-18-23	30	3,69	17,65	16,16	13,99	23,34	0,65	3,41	8,45	6,07
NPK 5-10-20	0	4,71	11,07	11,07	5,74	19,77	8,61	7,93	2,46	6,16
NPK 5-10-20	10	4,53	10,15	10,04	5,29	20,41	7,02	8,43	7,97	6,54
NPK 5-10-20	20	4,45	9,91	9,91	7,12	20,15	4,34	8,91	11,32	6,96
NPK 5-10-20	30	4,91	10,06	10,06	8,07	19,19	1,99	9,45	17,01	6,28

Tabela 21. Wyniki analiz zawartości węgla organicznego oraz azotu organicznego w nawozach NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20, uzyskanych w wyniku procesu granulacji w skali półtechnicznej.

Formuła	Udział WBS, %	C	N (org.),
		(org.)	wyliczeniowy
[%]			
NPK 4-18-23	0	0,62	-
NPK 4-18-23	10	3,70	0,02
NPK 4-18-23	20	7,71	0,04
NPK 4-18-23	30	14,37	0,06
NPK 5-10-20	0	0,75	-
NPK 5-10-20	10	5,58	0,02
NPK 5-10-20	20	11,01	0,04
NPK 5-10-20	30	16,14	0,06

Tabela 22. Zawartość pierwiastków Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, As, Pb w nawozach NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20, uzyskanych w wyniku procesu granulacji w skali półtechnicznej.

Formuła	Udział WBS, %	Zn	Cu	Cd	Cr	Ni	As	Pb
		[ppm]						
NPK 4-18-23	0	113,07	12,46	6,46	284,90	442,88	15,59	<2
NPK 4-18-23	10	110,09	10,05	6,63	247,97	345,23	14,96	<2
NPK 4-18-23	20	106,07	7,53	6,58	171,83	168,65	10,82	<2
NPK 4-18-23	30	95,43	5,75	5,86	86,76	21,58	7,37	<2
NPK 5-10-20	0	72,75	12,40	4,00	289,96	469,26	14,86	2,25
NPK 5-10-20	10	69,10	9,93	3,45	256,96	461,02	14,58	<2
NPK 5-10-20	20	75,70	8,68	4,23	155,85	229,32	10,35	3,78
NPK 5-10-20	30	77,23	7,49	3,98	106,48	97,12	8,42	2,93

Uzyskane wyniki składu podstawowego N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O z dodatkiem WBS na różnych poziomach wskazują, że granulowane nawozy spełniają wymagania nowego rozporządzenia nawozowego 2019/2009 [12], a wszystkie odchylenia mieszczą się w tolerancjach zgodnych z rozporządzeniem dla nawozu organiczno-mineralnego PFC 1(B)(I).

W Tabeli 22 przedstawiono uzyskane zawartości węgla organicznego w nawozach granulowanych na instalacji półtechnicznej oraz wyliczeniowe zawartości azotu organicznego. Wyliczenie azotu dokonano uwzględniając uzyskane analizy azotu organicznego w próbkach materiałów organicznych, które przedstawiono w Tabeli 10. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 [12] nawóz organiczno-mineralny zawiera między innymi co najmniej 1% azotu organicznego z ogólnej zawartości azotu w nawozie oraz 7,5% węgla organicznego. Według tych wymogów uzyskane nawozy NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20 spełniają wszystkie te wymagania przy udziale WBS od 20% wzwyż. Należy jednak zauważyć, iż praca prowadzona w ramach doktoratu wdrożeniowego odbywała się równocześnie z procedowaniem ostatecznych zapisów nowego rozporządzenia i zawarte w niej pierwotne zapisy były zmieniane w przeciągu ostatnich kilku lat. Ponadto w nowym rozporządzeniu nie zamieszczono jeszcze ostatecznych wymogów dotyczących oznaczanie pewnych składników, w tym azotu i węgla organicznego.

W Tabeli 23 umieszczono wyniki pomiarów zawartości pierwiastków Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, As, Pb w celu sprawdzenia możliwości dotrzymania limitów tych pierwiastków według nowego rozporządzenia. Nowe rozporządzenie określa dopuszczalne zawartości pierwiastków, jakie mogą znaleźć się w danym nawozie zakwalifikowanym do danej kategorii PFC. W przypadku nawozów stałych organiczno-mineralnych limity niektórych pierwiastków są następujące: Zn do 1500 ppm (jeśli składnik nie jest wprowadzany w sposób zamierzony), Cu do 600 ppm (jeśli składnik nie jest wprowadzany w sposób zamierzony), Cd do 60 mg/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr do 200 (powyżej obowiązek deklarowania), Ni do 50 ppm, As do 40 ppm, Pb do 120 ppm. Zgodnie z uzyskanymi wynikami można zauważyć, że wszystkie formułacje spełniły wymagania wyznaczone dla PFC 1(B)(I) dla następujących pierwiastków: Zn, Cu, Cd, As, Pb. W przypadku chromu wymagania dla nawozu organiczno-mineralnego zostały spełnione przy zastosowaniu WBS 20% i 30%. W przypadku zawartości niklu wymaganie zostało spełnione dopiero przy zastosowaniu WBS 30%.

### 8.3. Analiza testów wazonowych

Do przeprowadzenia eksperymentu wazonowego, określającego wpływ nawożenia nawozami organiczno-mineralnymi na plon i wzrost roślin wybrano na podstawie wyników granulacji jedną formułę nawozową, której uzyskane właściwości z danym dodatkiem materiału organicznego były najbardziej perspektywiczne. Wybraną formułą był nawóz o składzie NPK 4-18-23 z udziałem węgla brunatnego z Sieniawy.

Analizę składu mineralnego wykonano na podstawie norm podanych w metodyce. W pobranej próbce materiału glebowego oznaczono zawartość makro- i mikroskładników (Tabela 23). Na podstawie otrzymanych danych można stwierdzić, że gleba charakteryzowała się niską zawartością fosforu, potasu i magnezu. Natomiast badana próbka wykazała bardzo dużą zawartość wapnia. Spośród mikroskładników gleba zawierała bardzo dużą ilość żelaza, a niską manganu oraz cynku i miedzi.

Tabela 23. Zawartość mikro- i makroskładników w glebie przed siewem zbóż.

Pierwiastek	Powtórzenie	
N ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,57	0,56
P ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	71,3	70,0
K ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	47,3	47,5
Ca ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	886,8	882,9
Mg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	119,0	120,9
Na ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	195,1	193,5
Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	4334,9	4340,6
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	29,6	29,6
Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	159,6	159,6
Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	6,01	5,99

W badanych materiałach nawozowych oznaczona została zawartość metali ciężkich, która była mocno zróżnicowana i zależała od rodzaju testowanego nawozu oraz zastosowanego dodatku organicznego (Tabela 24). W przypadku ołowiu jego zawartość we wszystkich nawozach była niska i wynosiła średnio 30 mg/kg. Większe różnice stwierdzono w koncentracji kadmu. Pomimo, że jego zawartość we wszystkich nawozach była niska, to występowały znaczne rozbieżności w jego ilości. Najmniejsza wartość tego pierwiastka była w nawozie nr 1 (około 4 mg/kg). W miarę zwiększania ilości dodatku organicznego, wzrastała zawartość kadmu w badanym nawozie od 14 w przypadku nawozu nr 2 do 47% w nawozie nr 4. Odwrotną sytuację stwierdzono przy zawartości niklu i chromu, których



koncentracja była największa w nawozie nr 1. Zawartość chromu i niklu była stosunkowo wyższa niż wartości podane w dostępnej literaturze. Nie stwierdzono dużych różnic w ilości manganu w badanych nawozach, natomiast różnice te były widoczne w koncentracji miedzi (Tabela 24).

Tabela 24. Zawartość metali ciężkich w nawozach.

Pierwiastek	Rodzaj nawozu			
	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	33,1	33,2	35,6	28,8
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	4,00	4,54	5,46	5,90
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	497,0	252,9	157,0	22,4
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	370,1	228,1	212,9	93,7
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	57,0	41,8	55,6	62,0
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	10,8	9,47	7,00	6,05

Analizując wyniki podane dla wariantu kontrolnego, można stwierdzić, że po zbiorze pszenicy nie zmieniła się mocno zawartość azotu, cynku, żelaza i manganu. Natomiast wyraźnemu zmniejszeniu uległa koncentracja fosforu, potasu, wapnia, magnezu i miedzi (Tabela 25). Różnice te spowodowane są poborem przez roślinę z gleby składników pokarmowych.

Skład chemiczny gleby istotnie różnicował rodzaj zastosowanego nawozu na doświadczeniu z pszenicą jarą, za wyjątkiem żelaza i cynku (Tabela 25). Koncentracja azotu uległa zwiększeniu pod wpływem działania nawozu nr 4. Zawartość fosforu była większa we wszystkich wariantach nawozowych, a zwłaszcza pod wpływem działania nawozu nr 2 i 3, w porównaniu do kontroli. Zawartość potasu uległa istotnemu zwiększeniu po zastosowaniu wszystkich wariantów nawozowych. Natomiast stwierdzono spadek koncentracji wapnia i sodu pod wpływem użytych nawozów. Zastosowane nawożenie NPK spowodowało zwiększenie zawartości magnezu w badanej glebie, natomiast sam dodatek substancji organicznej do nawozu NPK, obniżył koncentrację tego makroskładnika. Zawartość manganu i miedzi w próbach glebowych po zbiorze pszenicy uległa zmniejszeniu wskutek zastosowania testowanych nawozów, za wyjątkiem nawozu nr 4, gdzie koncentracja obu pierwiastków uległa zwiększeniu.

Tabela 25. Zawartość mikro- i makroskładników w glebie po zbiorze pszenicy.

Pierwiastek	Rodzaj nawozu					NIR <sub>0,05</sub>	Średnia dla wariantów nawozowych
	0	1	2	3	4		
N (g kg <sup>-1</sup> )	<b>0,47</b>	0,45	0,44	0,49	0,56	0,102	<b>0,49</b>
P (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>49,06</b>	54,78	94,16	83,82	69,30	4,025	<b>75,52</b>
K (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>14,52</b>	47,86	40,07	38,83	34,67	1,862	<b>40,36</b>
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>317,59</b>	302,11	247,24	255,10	289,37	15,749	<b>273,46</b>
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>56,80</b>	61,81	47,10	52,10	44,68	6,686	<b>51,42</b>
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>241,00</b>	207,54	204,16	202,58	227,70	10,272	<b>210,50</b>
Fe (g kg <sup>-1</sup> )	<b>4,96</b>	4,95	4,95	4,91	4,78	r.n.*	<b>4,90</b>
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>29,890</b>	25,72	26,49	27,89	27,59	r.n.*	<b>26,92</b>
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>187,85</b>	159,94	167,44	163,15	200,20	18,521	<b>172,68</b>
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>3,69</b>	3,21	2,93	2,90	4,37	0,203	<b>3,35</b>

\*r.n. – różnica nieistotna

Biorąc po uwagę wyniki przedstawione w Tabeli 26, dotyczące zawartości makro- i mikroskładników w glebie po zbiorze jęczmienia jarego, można stwierdzić, że koncentracja azotu, żelaza i cynku nie zmieniła się wyraźnie w porównaniu do zawartości tych pierwiastków przed siewem. Natomiast koncentracja fosforu, potasu, wapnia, magnezu i miedzi (Tabela 26) uległa obniżeniu na obiektach kontrolnych, w porównaniu do ich zawartości w glebie przed siewem. Rodzaj zastosowanego nawozu wpływał istotnie na zawartość wszystkich składników mineralnych, za wyjątkiem azotu, żelaza i cynku. Zawartość potasu uległa istotnemu zwiększeniu po zastosowaniu nawozu nr 4. W przypadku ilości fosforu istotne zwiększenie jego zawartości nastąpiło pod wpływem zastosowania nawozu nr 2. Koncentracja wapnia i magnezu w glebie po zbiorze jęczmienia jarego była najwyższa po użyciu nawozu nr 3, a istotnie niższa przy wariacie z nawozem nr 4. Zastosowane nawożenie NPK z 10% dodatkiem substancji organicznej spowodowało istotne obniżenie zawartości sodu w glebie. Zawartość manganu w próbach glebowych po zbiorze jęczmienia uległa wyraźnemu zmniejszeniu, a najbardziej pod wpływem nawozu nr 3.

Tabela 26. Zawartość mikro- i makroskładników w glebie po zbiorze jęczmienia.

Pierwiastek	Rodzaj nawozu					NIR <sub>0,05</sub>	Średnia dla wariantów nawozowych
	0	1	2	3	4		
N (g kg <sup>-1</sup> )	<b>0,52</b>	0,48	0,52	0,53	0,50	r.n.*	<b>0,51</b>
P (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>53,46</b>	85,36	99,95	67,76	60,50	4,153	<b>66,05</b>
K (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>34,17</b>	34,53	41,26	40,61	158,03	3,595	<b>68,61</b>
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>285,69</b>	279,68	257,42	324,17	211,94	13,090	<b>268,30</b>
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>42,33</b>	42,60	41,49	59,89	35,83	5,048	<b>44,95</b>
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>243,20</b>	228,31	215,10	242,31	242,11	14,161	<b>231,96</b>
Fe (g kg <sup>-1</sup> )	<b>4,80</b>	4,70	4,56	4,64	4,76	r.n.*	<b>4,67</b>
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>30,37</b>	29,95	30,26	28,83	27,26	r.n.*	<b>29,08</b>
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>190,2</b>	163,23	173,46	160,26	166,39	25,638	<b>165,84</b>
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>3,80</b>	3,48	4,35	3,44	4,36	0,443	<b>3,91</b>

\*r.n. – różnica nieistotna

Zastosowanie nawożenia nawozem NPK z dodatkiem substancji organicznej modyfikowało istotnie zawartości makro- i mikroskładników w doświadczeniu z pszenicą jarą, za wyjątkiem manganu, wapnia i miedzi (Tabela 27). Istotny wpływ zastosowanego nawozu, w szczególności nawozu nr 2, 3 i 4, stwierdzono w przypadku koncentracji azotu. Pod względem zawartości fosforu, potasu, magnezu, sodu, żelaza i cynku w ziarnie pszenicy można wyróżnić nawóz nr 3, który spowodował istotny wzrost koncentracji tego pierwiastka w roślinie.

Tabela 27. Zawartość mikro- i makroskładników w ziarnie pszenicy.

Pierwiastek	Rodzaj nawozu					NIR <sub>0,05</sub>	Średnia dla wariantów nawozowych
	0	1	2	3	4		
N (g kg <sup>-1</sup> )	<b>22,68</b>	25,27	28,21	26,74	26,11	2,97	<b>26,58</b>
P (g kg <sup>-1</sup> )	<b>7,22</b>	7,81	5,63	8,54	6,34	0,90	<b>7,08</b>
K (g kg <sup>-1</sup> )	<b>5,76</b>	5,96	5,31	6,46	6,05	0,50	<b>5,95</b>
Ca (g kg <sup>-1</sup> )	<b>0,25</b>	0,21	0,23	0,21	0,23	r.n.*	<b>0,22</b>
Mg (g kg <sup>-1</sup> )	<b>1,06</b>	1,03	0,94	1,09	0,98	0,10	<b>1,01</b>
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>109,91</b>	137,90	117,10	132,68	111,81	7,78	<b>124,87</b>
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>55,01</b>	52,01	55,33	58,53	51,42	4,02	<b>54,32</b>
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>61,27</b>	56,48	54,50	72,82	57,88	4,39	<b>60,42</b>
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>100,42</b>	104,45	105,67	102,00	106,96	r.n.*	<b>104,77</b>
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>0</b>	0	0	0	0	-	<b>0</b>

\*r.n. – różnica nieistotna

Analizując wyniki przedstawione w Tabeli 28, dotyczącej zawartości makro- i mikrośladników w ziarnie jęczmienia jarego można stwierdzić, że koncentracja potasu, wapnia, magnezu i manganu nie zmieniła się wyraźnie pod wpływem zastosowanych nawozów. Nawozy z dodatkiem substancji organicznej spowodowały obniżenie zawartości azotu w ziarnie jęczmienia, w porównaniu do zastosowanego nawożenia NPK bez dodatku. Najwyższą koncentracją sodu w ziarnie jęczmienia charakteryzuje się próbka ziarna z zastosowaniem nawożenia z dodatkiem (nawóz nr 2). Natomiast zawartość żelaza była istotnie większa w ziarnie jęczmienia po użyciu nawozu nr 3. Nawożenia NPK z dodatkiem 20% i 30%, spowodowały istotny wzrost koncentracji cynku w próbce ziarna jęczmienia jarego.

Tabela 28. Zawartość mikro- i makroskładników w ziarnie jęczmienia.

Pierwiastek	Rodzaj nawozu					NIR <sub>0,05</sub>	Średnia dla wariantów nawozowych
	0	1	2	3	4		
N (g kg <sup>-1</sup> )	<b>20,02</b>	23,38	17,08	18,83	18,76	2,274	<b>19,51</b>
P (g kg <sup>-1</sup> )	<b>6,62</b>	5,48	5,35	6,49	6,18	0,374	<b>5,88</b>
K (g kg <sup>-1</sup> )	<b>6,46</b>	7,03	6,77	8,07	6,82	r.n.*	<b>7,17</b>
Ca (g kg <sup>-1</sup> )	<b>0,21</b>	0,21	0,24	0,22	0,21	r.n.*	<b>0,22</b>
Mg (g kg <sup>-1</sup> )	<b>1,00</b>	0,96	0,95	0,98	0,91	r.n.*	<b>0,95</b>
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>330,83</b>	325,58	337,70	285,64	324,32	23,602	<b>318,31</b>
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>47,30</b>	48,35	47,51	55,36	45,71	3,514	<b>49,23</b>
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>25,04</b>	24,97	23,48	39,16	46,60	7,078	<b>33,55</b>
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>37,89</b>	47,47	37,40	41,04	46,22	r.n.*	<b>43,03</b>
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>0</b>	0	0	0	0	-	<b>0</b>

\*r.n. – różnica nieistotna

Średni plon pszenicy jarej wahał się od 28,9 do 36,2 dt·ha<sup>-1</sup> (Tabela 29). Udowodniono statystycznie istotny wpływ zastosowanego nawożenia tylko na długość kłosa i wartość SPAD. Zanotowano natomiast tendencję do wzrostu plonu pszenicy jarej pod wpływem zastosowania nawozu nr 4 (dodatek 30%), w porównaniu do kontroli (bez nawożenia). Liczba kłosów pszenicy wahała się od 273 do 330 sztuk. Długość kłosa była najmniejsza na kontroli, a wzrastała po zastosowaniu nawożenia mineralnego, w szczególności nawozu z dodatkiem 10%. Wartość masy tysiąca ziaren kształtowała się w zakresie od 29,0 g do 32,2 g i była dość niska biorąc pod uwagę pszenicę jarą. Rośliny były dość niskie, ponieważ ich średnia wysokość wynosiła około 35 cm. Największy wpływ na wartość SPAD miało zastosowanie nawozu nr 4, czyli z 30% dodatkiem.

Tabela 29. Wpływ rodzaju nawozu na plon, komponenty plonu pszenicy jarej oraz SPAD.

Rodzaj nawozu	Plon ziarna (dt ha <sup>-1</sup> )	Liczby kłosów z (1 m <sup>2</sup> )	Długości kłosa (cm)	MTZ (g)	Wysokość roślin (cm)	SPAD
0	<b>28,9</b>	<b>309,0</b>	<b>4,0</b>	<b>32,2</b>	<b>36,0</b>	<b>33,2</b>
1	36,2	330,0	4,9	29,0	36,9	34,3
2	32,8	273,0	5,1	29,5	34,5	33,0
3	28,9	270,0	4,8	31,2	35,0	35,1
4	35,8	273,0	4,4	29,9	34,0	38,9
Średnia dla wariantów nawozowych	<b>33,4</b>	<b>286,5</b>	<b>4,8</b>	<b>29,9</b>	<b>35,1</b>	<b>35,3</b>
NIR <sub>0,05</sub>	r.n*	r.n*	0,97	r.n*	r.n*	4,98

\*r.n. – różnica nieistotna

Zastosowane dawki nawożenia mineralnego w doświadczeniu z jęczmieniem jarym również nie różnicowały badanych parametrów (Tabela 30), za wyjątkiem długości kłosa i wartości SPAD. Mimo, iż nie udowodniono statystycznie, to wszystkie nawozy mineralne zadziałały korzystnie na wzrost plonu. Pod wpływem wszystkich zastosowanych nawozów, uzyskano średni plon na poziomie około 51 dt ha<sup>-1</sup>. Spośród nawozów z dodatkiem, na szczególną uwagę zasługują nawóz 4 i 3 (odpowiednio z dodatkiem 30% i 20%). Liczba kłosów wahała się w granicach od 188 do 230 sztuk/1 m<sup>2</sup>. Długość kłosa była najmniejsza na obiektach kontrolnych (2,6 cm), a wzrastała po zastosowaniu nawożenia mineralnego, w szczególności nawozu z dodatkiem 30%. Wartość masy tysiąca ziaren jęczmienia jarego kształtowała się w zakresie od 33,6 do 37,6 g. Zastosowanie nawożenia NPK spowodowało wzrost wartości parametru wysokości rośliny jęczmienia jarego, a z nawozów z dodatkiem nawóz nr 3 (20% dodatku). Największy wpływ na wartość SPAD miało zastosowanie nawozu NPK, a spośród nawozów z dodatkiem nr 4, czyli z30 % dodatkiem, w porównaniu do kontroli (bez nawożenia).

Tabela 30. Wpływ rodzaju nawozu na plon, komponenty plonu jęczmienia jarego oraz SPAD.

Rodzaj nawozu	Plon ziarna (dt ha <sup>-1</sup> )	Liczby kłosów z (1m <sup>2</sup> )	Długości kłosa (cm)	MTZ (g)	Wysokość roślin (cm)	SPAD
0	<b>32,5</b>	<b>218,0</b>	<b>2,6</b>	<b>37,6</b>	<b>32,0</b>	<b>22,4</b>
1	59,2	230,0	4,1	36,7	40,2	31,3
2	47,7	188,2	3,7	33,6	34,4	27,6
3	48,1	202,7	4,4	34,2	38,8	29,2
4	48,4	191,8	4,7	37,0	35,1	29,7
Średnia dla wariantów nawozowych	<b>50,9</b>	<b>203,2</b>	<b>4,2</b>	<b>37,4</b>	<b>37,1</b>	<b>29,5</b>
NIR <sub>0,05</sub>	r.n*	r.n*	1,03	r.n*	r.n*	5,43

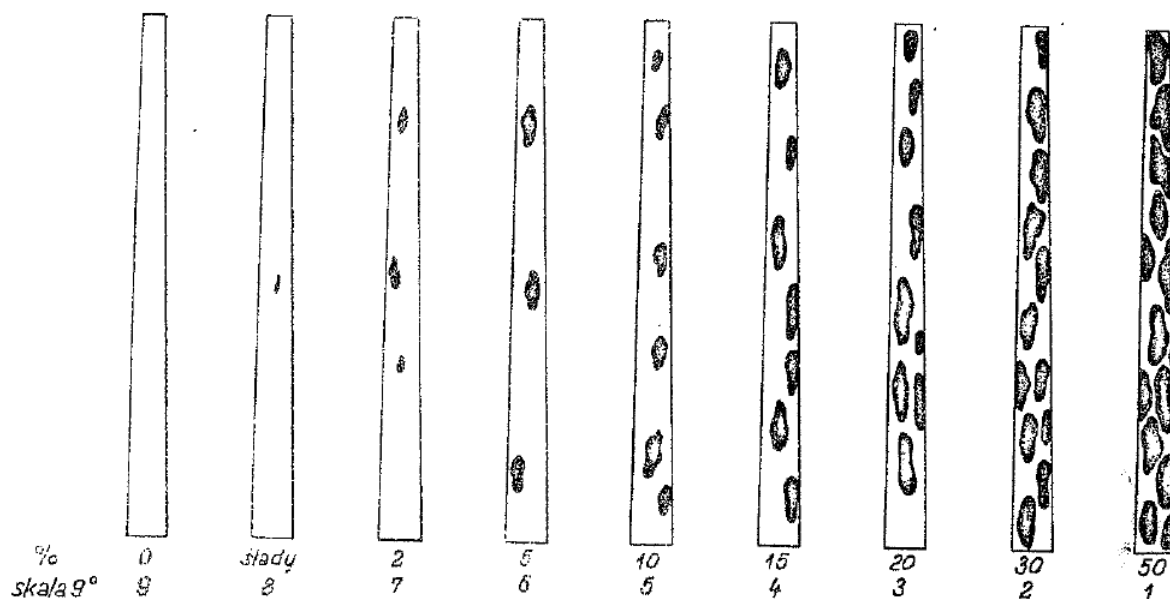
\*r.n. – różnica nieistotna

Badania zdrowotności roślin przeprowadzono w dniu 25.06.2021 roku oceniając stopień porażenia przez główne choroby:

- pszenicy jarej: mączniaka prawdziwego zbóż i traw (*Blumeria graminis* DC., syn. *Erysiphe graminis*), septoriozę paskowaną liści pszenicy (*Mycosphaerella graminicola* (Fuck.) Schrot, st. kon. *Septoria tritici* Rob. ex Desm.) i rdzę brunatną (*Puccinia recondita* Rob. ex Desm., syn. *Puccinia triticina* Erikss),
- jęczmienia jarego: mączniaka prawdziwego zbóż i traw (*Blumeria graminis* DC., syn. *Erysiphe graminis*), plamistości siatkowej (*Pyrenophora teres*), rdzy jęczmienia (*Puccinia hordei*).

Określono też występowanie jednego z głównych szkodników pszenicy jarej i jęczmienia jarego, jakimi są skrzypionki (*Oulema ssp.*) i mszyce (*Aphids ssp.*).

Większość chorób grzybowych dobrze rozwija się przy dużej wilgotności powietrza (90-100%) lub też, gdy występują opady deszczu, które powodują zwiększoną wilgotność łąnu. Często wystarcza do rozwoju choroby tylko występowanie rosy. Dla gwałtownego rozwoju chorób ważna jest również temperatura powietrza, bowiem przy dużych różnicach temperatury powietrza między dniem a nocą nasila się występowanie mączniaka prawdziwego i rdzy brunatnej. W sezonie 2021 roku dominowały okresy suszy, które sprawiły, że nie wystąpiły optymalne warunki do rozwoju chorób grzybowych.



Skala graficzna do oceny stopnia porażenia przez choroby: mączniak, septorioza liści, rynchosporioza.

Rys. 45. Porażenie liścia pszenicy i jęczmienia przez choroby grzybowe (w % i w skali 9-cio stopniowej).

W celu lepszego zobrazowania stopni porażenia liści pszenicy zamieszczono rycinę o procentowym porażeniu powierzchni liścia przez grzyby oraz odpowiadającą jej skalę 9 stopniową, ogólnie przyjętą w fitopatologii (Rys. 45). Stwierdzono niewielkie porażenie liści pszenicy jarej przez mączniaka prawdziwego w stopniu bardzo słabym (8,5 w skali 9– stopniowej). Natomiast nie stwierdzono porażenia septoriozą liści i rdzą brunatną (Tabela 31). Na obiektach nawożonych mineralnie również tych z dodatkiem, zanotowano mniejsze porażenia przez mszyce w porównaniu do obiektu kontrolnego (bez nawożenia). Nie stwierdzono obecności skrzypionek na roślinach pszenicy jarej.

Tabela 31. Porażenie roślin pszenicy jarej przez mączniaka prawdziwego, septoriozy liści i rdzę brunatną w skali 9-stopniowej (1- oznacza bardzo duże porażenie, 9 – oznacza brak porażenia).

Wariant nawozowy	Mączniak prawdziwy	Septorioza liści	Rdza brunatna	Mszyce	Skrzypionki
0	<b>8,0</b>	<b>9,0</b>	<b>9,0</b>	<b>6,0</b>	<b>9,0</b>
1	8,0	9,0	9,0	7,0	9,0
2	9,0	9,0	9,0	7,0	9,0
3	8,0	9,0	9,0	7,0	9,0
4	9,0	9,0	9,0	7,0	9,0
Średnia dla wariantów nawozowych	<b>8,5</b>	<b>9,0</b>	<b>9,0</b>	<b>7,0</b>	<b>9,0</b>

Większe porażenie roślin stwierdzono u jęczmienia jarego przez grzyba wywołującego mączniaka prawdziwego i plamistość siatkową. Blaszki liściowe roślin kontrolnych były porażone przez grzyba, sprawcy choroby mączniaka prawdziwego, w stopniu dużym (10%), czyli 5 stopni w skali 9-cio stopniowej (Tabela 32). Natomiast zdrowe rośliny jęczmienia były na obiektach nawożonych nawozem nr 4 (dodatek 30%). Podobna sytuacja została zauważona w występowaniu plamistości siatkowej jęczmienia. Rośliny kontrolne były porażone w stopniu dużym (6 stopni w skali 9-cio stopniowej). Na obiektach nawożonych nawozem NPK z dodatkiem 10%, porażenie tą chorobą było znikome. Rdza występowała w stopniu niewielkim na wszystkich badanych obiektach.

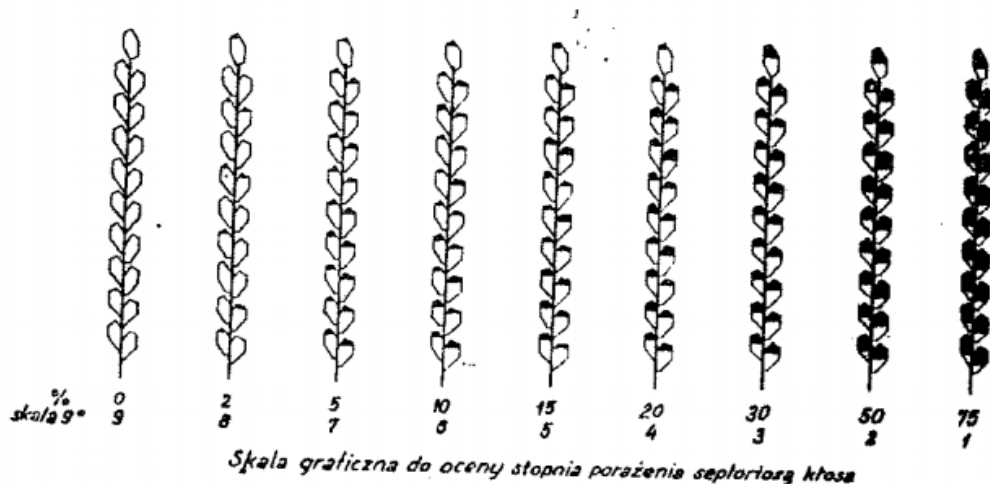
Zastosowanie nawożenia mineralnego, spowodowało wyraźne zmniejszenie występowania szkodników zbóż (mszyc), w porównaniu do kontroli (bez nawożenia). Najmniejsze porażenie zanotowano na obiektach z nawozem nr 2 i 3 (10% i 20%). Analogiczna sytuacja została zaobserwowana w przypadku występowania skrzypionki na roślinie jęczmienia, z tym że wszystkie nawozy z dodatkiem wpływały korzystnie na zdrowotność roślin.

Tabela 32. Porażenie roślin jęczmienia jarego przez mączniaka prawdziwego, septoriozy liści i rdzę brunatną w skali 9-stopniowej (1- oznacza bardzo duże porażenie, 9 – oznacza brak porażenia).

Wariant nawozowy	Mączniak prawdziwy	Plamistość siatkowa	Rdza jęczmienia	Mszyce	Skrzypionki
0	<b>5,0</b>	<b>6,0</b>	<b>9,0</b>	<b>3,0</b>	<b>6,0</b>
1	6,0	9,0	9,0	6,5	7,0
2	8,0	8,0	9,0	8,0	9,0
3	7,0	6,5	9,0	8,0	9,0
4	9,0	7,0	8,0	4,0	9,0
Średnia dla wariantów nawozowych	<b>7,5</b>	<b>7,6</b>	<b>8,8</b>	<b>6,6</b>	<b>8,5</b>

W celu lepszego zobrazowania stopni porażenia kłosów pszenicy jarej i jęczmienia jarego zamieszczono rycinę o procentowym porażeniu powierzchni liścia przez grzyby oraz odpowiadającą jej skalę 9 stopniową, ogólnie przyjętą w fitopatologii (Rys. 46). W roku 2021 nie stwierdzono porażenia kłosów zarówno u pszenicy jarej jak i jęczmienia jarego.





Rys. 46. Porażenie kłosa pszenicy i jęczmienia przez choroby grzybowe (w % i w skali 9-cio stopniowej).

Podsumowując badania wazonowe można stwierdzić, że warunki meteorologiczne występujące w sezonie wegetacyjnym w roku 2021 r. były niekorzystne dla wzrostu i rozwoju pszenicy i jęczmienia jarego. Niskie temperatury na początku wegetacji spowodowały opóźnienie wschodów i początkowego rozwoju roślin, a susza występująca w okresie fazy strzelania w źdźbło i kłoszenia, była przyczyną słabszego wykształcenia roślin, a w konsekwencji niskich plonów ziarna badanych zbóż, zwłaszcza pszenicy jarej.

Zastosowanie nawożenia mineralnego miało korzystny wpływ na wartości badanych parametrów zarówno dla pszenicy jarej jak i jęczmienia jarego. Pszenica jara reagowała wzrostem wielkości plonu ziarna i zawartości azotu w ziarnie (większa zawartość białka), po zastosowaniu nawozu nr 4, czyli z 30% dodatkiem. Również pod wpływem tego nawożenia, rośliny pszenicy jarej miały wyższy współczynnik zieloności liści (SPAD), a tym samym były lepiej wykształcone i pobierały więcej azotu niż z pozostałych wariantów nawozowych. Zastosowanie nawożenia mineralnego z 30% dodatkiem wpłynęło korzystnie na zwiększenie zawartości niektórych makro- i mikrośladników w glebie analizowanej po zbiorze pszenicy. Generalnie nawożenie mineralne nie spowodowało pogorszenia zdrowotności pszenicy jarej.

W przypadku jęczmienia jarego na jego wzrost i rozwój miało większy wpływ nawożenia z 30% dodatkiem (nawóz nr 4). Wpłynął on korzystnie na długość kłosa, plon ziarna jęczmienia jarego i jego fizjologię wyrażona wartością SPAD. Zastosowanie nawożenia mineralnego z 20% dodatkiem substancji organicznej wpłynęło korzystnie na zwiększenie zawartości niektórych makroskładników w glebie analizowanej po zbiorze jęczmienia, a mikrośladników w ziarnie jęczmienia jarego.

#### 8.4. Ocena mikrobiologiczna

Wszystkie substancje organiczne wykorzystane w preparatyce materiałów nawozowych (węgiel brunatny Bełchatów, węgiel brunatny Sieniawa, materiał kompostowy oraz torf) poddano badaniom mikrobiologicznym, zgodnie z procedurą przedstawioną powyżej (punkt 7.5.18). W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że bakterie *Salmonella* spp. są nieobecne we wszystkich badanych kombinacjach materiałów (Tabela 33). W badanych materiałach potwierdzono również brak bakterii *E. coli* w przeliczeniu na 1 g badanych prób (Tabela 34). Jedynie w materiale kompostowym wystąpiły inne bakterie z grupy coli na poziomie  $10^3$  (Tabela 35). Nie są one jednak istotne w zakresie wymogów niniejszego przeznaczenia.

Tabela 33. Wyniki odczytów posiewów w kierunku potwierdzenia bakterii *Salmonella* spp.

Próba	Liczba pobranych próbek	Podłoże BGA/XLD
Węgiel brunatny Bełchatów	1	nieobecne/nieobecne
	2	nieobecne/nieobecne
	3	nieobecne/nieobecne
	4	nieobecne/nieobecne
	5	nieobecne/nieobecne
Węgiel brunatny Sieniawa	1	nieobecne/nieobecne
	2	nieobecne/nieobecne
	3	nieobecne/nieobecne
	4	nieobecne/nieobecne
	5	nieobecne/nieobecne
Materiał kompostowy	1	nieobecne/nieobecne
	2	nieobecne/nieobecne
	3	nieobecne/nieobecne
	4	nieobecne/nieobecne
	5	nieobecne/nieobecne
Torf	1	nieobecne/nieobecne
	2	nieobecne/nieobecne
	3	nieobecne/nieobecne
	4	nieobecne/nieobecne
	5	nieobecne/nieobecne

Tabela 34. Wyniki analizy w kierunku bakterii *E. coli*.

	Podłoże TBX	Podłoże ENDO
Węgiel brunatny Bełchatów	Nieobecne	Nieobecne
Węgiel brunatny Sieniawa	Nieobecne	Nieobecne
Materiał kompostowy	Nieobecne	Nieobecne
Torf	Nieobecne	Nieobecne

Tabela 35. Wyniki analizy bakterii z grupy coli NPL i miano.

	10 <sup>-1</sup> 1-2-3	10 <sup>-2</sup> 1-2-3	10 <sup>-3</sup> 1-2-3	10 <sup>-4</sup> 1-2-3	10 <sup>-5</sup> 1-2-3	Sekwencja	NPL 1 g	Miano grupy coli
Węgiel brunatny Bełchatów	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	0 0 0		>0,1
Węgiel brunatny Sieniawa	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	0 0 0		>0,1
Materiał kompostowy	+ + +	+ + +	+ + -	- - -	- - -	3 3 2	1100	10 <sup>-3</sup>
Torf	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	0 0 0		>0,1

Wprowadzając na rynek nawozy organiczne lub organiczno-mineralne należy mieć świadomość, iż mogą one zawierać mikroorganizmy chorobotwórcze, charakteryzujące się długą przeżywalnością. Aplikacja takich nawozów może powodować skażenie gleby oraz zanieczyszczenie uprawianych na niej plonów i w konsekwencji rozprzestrzenianie się pasożytów wśród ludzi [124].

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wykorzystane w eksperymencie materiały organiczne nie są źródłem mikroorganizmów w preparowanych nawozach organiczno-mineralnych, a wytworzone w ten sposób nawozy spełniałyby wymagania ujęte w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego [12].

## 9. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów granulacji w skali laboratoryjnej oraz półtechnicznej stwierdzono, że wszystkie użyte składniki organiczne istotnie wpływają na właściwości uzyskanych granulatów nawozowych.

Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane dla materiałów wytwarzanych metodą granulacji laboratoryjnej, do dalszych badań wybrano najbardziej perspektywiczny węgiel brunatny Sieniawa, który na tle innych materiałów w najmniejszym stopniu pogarszał właściwości fizyczne uzyskanych formułacji nawozowych. Zauważalny był wpływ dodatku węgla brunatnego Sieniawa na promocję procesu granulacji, a przypadkiem szczególnym był pozytywny wpływ węgla brunatnego Sieniawa na wytrzymałość dynamiczną nawozu NPK 4-18-23.

Badania w skali półtechnicznej potwierdziły wcześniejsze obserwacje, że węgiel brunatny Sieniawa promuje procesy granulacji formuły NPK 4-18-23 oraz poprawia wytrzymałość dynamiczną nawozu.

Wszystkie dodatki organiczne wprowadzane do nawozów niekorzystnie wpływały na ich twardość, powodując znaczne osłabianie struktury granulatu nawozowego.

Analizy składu nawozów otrzymanych w procesach granulacji półtechnicznej wykazały, iż nawóz, który mógłby występować w obrocie na terenie Unii Europejskiej jako nawóz organiczno-mineralny, powinien zawierać nie mniej niż około 20% węgla brunatnego Sieniawa, aby spełnić wymagania nowego rozporządzenia pod względem minimalnych zawartości azotu i węgla organicznego. Taka zawartość węgla na tle właściwości uzyskanych granulatów pokazuje, że jedyną formułą, spełniającą wymagania prawne oraz jakościowe, byłaby formuła NPK 4-18-23 z około 20% zawartością węgla brunatnego Sieniawa.

Zastosowanie nawożenia mineralnego nawozem NPK 4-18-23 z 30% dodatkiem węgla brunatnego Sieniawa wpłynęło korzystnie na zwiększenie zawartości niektórych makro- i mikroskładników w glebie analizowanej po zbiorze pszenicy, pozytywnie wpłynęło na wzrost i rozwój jęczmienia jarego i nie spowodowało pogorszenia zdrowotności pszenicy jarej.

Na podstawie badań mikrobiologicznych stwierdzono, że wykorzystane w eksperymencie materiały organiczne nie są źródłem mikroorganizmów w preparowanych nawozach organiczno-mineralnych, a wytworzone w ten sposób nawozy spełniałyby wymagania ujęte w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego.

## LITERATURA

- [1] Bank Światowy, *World Development Indicators Database*, [www.worldbank.org](http://www.worldbank.org), (dostęp 04.01.2022)
- [2] United Nations Department of Economic and Social Affairs Population Dynamics, *World Population Prospects 2019*, [www.un.org](http://www.un.org), (dostęp 04.01.2022) (<https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>)
- [3] *The World Factbook*, CIA Internet Archive, [www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook](http://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook), (dostęp 04.01.2022)
- [4] Hemathilake D.M.K.S., Gunathilake D.M.C.C., *Future Foods Global Trends, Opportunities, and Sustainability Challenges, Agricultural productivity and food supply to meet increased demands*, Pages 539-553, Academic Press, Londyn 2021.
- [5] Perrin A-S., Fujisaki K., Petitjean C., *Conversion of forest to agriculture in Amazonia with the chop-and-mulch method: Does it improve the soil carbon stock?* *Agriculture, Ecosystems and Environment* 184 (1), 2014, 101-114.
- [6] Gorlach E., Mazur T., *Chemia rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [7] Czuba R., *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*, Wydawca: Zakłady Chemiczne "POLICE" S.A., Police 1996.
- [8] Thaer A.D., *Grundsätze der rationellen Landwirtschaft*, G. Reimer, Berlin 1837.
- [9] von Liebig, J., *Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1841.
- [10] International Fertilizer Industry Association, IFADATA, [www.ifadata.fertilizer.org](http://www.ifadata.fertilizer.org), (dostęp 18.01.2022)
- [11] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów*, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, UE 13.10.2003
- [12] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003*, UE 05.06.2019.
- [13] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 (rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego)*, UE 21.10.2009.
- [14] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG*, UE 21.10.2009.
- [15] Strawn D. G., Bohn H. L., O'Connor G. A., *Soil chemistry* (5<sup>th</sup> Edition), John Wiley and Sons Ltd., New York 2020.
- [16] Sposito G., *The chemistry of soils* (3<sup>rd</sup> Edition), Oxford University Press London, 2016.

- [17] Tan K.H., *Principles of soil chemistry* (4<sup>th</sup> Edition), Taylor and Francis Inc., London 2010.
- [18] Fotyma M., Mercik S., *Chemia rolna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1995.
- [19] Koter M., *Chemia rolna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
- [20] Czuba R., *Nawożenie*, Powszechnie Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1986.
- [21] Kączkowski, J., *Podstawy biochemii*, WNT, Warszawa 1982.
- [22] Arnon, D.I. Stout, P.R., *The Essentiality of Certain Elements in Minute Quantity for Plants with Special Reference to Copper*, *Plant Physiology*, 14, 1939, 371-375. <http://dx.doi.org/10.1104/pp.14.2.371>
- [23] Zalewski A., *Światowy rynek nawozów mineralnych z uwzględnieniem zmian cen surowców i bezpośrednich nośników energii*, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2018.
- [24] Hasanuzzaman M, Fujita M., Oku H., Islam T. *Plant Tolerance to Environmental Stress: Role of Phytoprotectants*, CRC Press, 2021.
- [25] Tołpa S., Radomski J., *Botanika*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1963
- [26] Orcutt D. M., Nilsen E. T., *Physiology of Plants Under Stress: Soil and Biotic Factors*, John Wiley & Sons, New York 2000.
- [27] Grzebisz W., *Nawożenie roślin uprawnych, 1. Podstawy nawożenia*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2008.
- [28] Kunicki-Goldfiger W.J.H., *Życie bakterii*, PWN, Warszawa 1982.
- [29] Bonner J., Galston A., *Podstawy fizjologii roślin*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1962
- [30] Thompson L.M., Troeh F.R., *Gleba i jej żyzność*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1978.
- [31] Grzebisz W., *Technologia nawożenia roślin uprawnych. Fizjologia plonowania*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2012.
- [32] Tyszka M., *III dawka azotu w pszenicy ozimej*, *Farmer* nr 5/2018.
- [33] Krzywy E., *Nawożenie gleb i roślin*, Akademia Rolnicza, Szczecin 2000.
- [34] Krzywy E., *Żywienie roślin*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2007.
- [35] *Leksykon Nawożenia*, Polskie Wydawnictwo Rolnicze Sp. z o. o., Poznań 2017.
- [36] IFA, *19 Plant nutrients for improving and protecting plant health*, <https://fertilizer.org/public>, (dostęp 20.01.2022)
- [37] Artyszak A., *Możliwości wykorzystania krzemu do dokarmiania dolistnego buraka cukrowego*, *Wieś Jutra* Sp. z o. o., Warszawa 2017.
- [38] Boyd R.S., *The defence hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions*, *Plant and Soil* 293, 2007, 153–176. DOI: 10.1007/s11104-007-9240-6

- [39] Łukaszewicz S, Politycka B., *Selen w roślinach i jego wpływ na żerowanie i rozwój fitofagów*,
- [40] Łoginow W., Andrzejewski J., Janowiak J., *Rola nawożenia organicznego w utrzymaniu zasobów materii organicznej w glebie*, Roczniki Gleboznawcze XLII(3/4), 1991, 19-25.
- [41] Kobus J., *Biologiczne procesy a kształtowanie żyzności gleb*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 421, 1995, 209-219.
- [42] Gonet S., Markiewicz M., *Rola materii organicznej w środowisku*, Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, Wrocław 2007.
- [43] Kwiatkowska J., Maciejewska A., *Wpływ rodzajów substancji organicznej na właściwości fizykochemiczne gleby i zawartość węgla organicznego*, Roczniki Gleboznawcze LIX(1), 2008, 128-133.
- [44] Siebielec G., Siebielec S., Kaczyński R., Gmur D., Koza P., *Egzogenna materia organiczna jako element europejskiego zielonego ładunku*, w: Zrównoważone użytkowanie i ochrona gleb jako element europejskiego zielonego ładunku, Studia i Raporty IUNG-PIB 66(20), 27-42, IUNG, Puławy 2021.
- [45] Gonet S.S., *Ochrona zasobów materii organicznej*, w: Rola materii organicznej w środowisku, PTSH, Wrocław, 2007: 27-29.
- [46] Pikuła D., *Praktyki zapobiegające stratom węgla organicznego z gleby*, w: Środowiskowe aspekty gospodarki nawozowej, Studia i Raporty IUNG-PIB 59(13), 77-91, IUNG, Puławy 2019.
- [47] Pikuła D., *Materia organiczna istotnym elementem żyzności gleb*, w: Nawożenie – aspekty produkcyjne i środowiskowe, Studia i Raporty IUNG-PIB 63(17), 103-112, IUNG, Puławy 2020.
- [48] Pikuła D., *Rola substancji humusowych oraz innowacyjne produkty zwiększające ich zawartość w glebie*, w: Innowacje w nawożeniu, Studia i Raporty IUNG-PIB, 48(2), 81-93, IUNG, Puławy 2019.
- [49] *Gleboznawstwo*, pod red. B. Dobrzańskiego, S. Zawadzkiego, PWRiL, Warszawa, 1999.
- [50] Gonet S.S. *Materia organiczna w tematycznej strategii ochrony gleb Unii Europejskiej*. Roczniki Gleboznawstwa LVIII(3/4), 15-26, Warszawa 2007.
- [51] Pikuła D., *Aktualne trendy w gospodarowaniu glebową materią organiczną*, w: Problemy gospodarki nawozowej w Polsce, Studia i Raporty IUNG-PIB 34(8), 91-106, IUNG, Puławy 2013.
- [52] Maciejewska A., *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [53] Górecki H., Hoffmann K., Hoffmann J. Szyklarz B., *Badania nad wpływem dodatku węgla brunatnego na poprawę właściwości fizykochemicznych gleby i podłoża*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna 7(5), 2000, 439–445.
- [54] Stevenson F.J., *Humus chemistry-genesis, composition reactions*, John Wiley and Sons, Chichester 1994.
- [55] Dziadowiec H., *Ekologiczna rola próchnicy glebowej*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 411, 1993, 270-272.

- [56] Dziadowiec H., Gonet S.S., *Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb*, Prace Komitetu Naukowego PTG 120, s. 65, Warszawa, 1999.
- [57] Dziamski A., *Wpływ nawożenia organicznego na zawartość i jakość próchnicy gleb*, Substancje humusowe w glebach i nawozach, PTSH, Wrocław, 2003.
- [58] Dębska B., *Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą*, Rozprawy 110, ATR Bydgoszcz, 2004.
- [59] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Właściwości fizykochemiczne oraz buforowe gleby po zastosowaniu nawozu organiczno-mineralnego z węgla brunatnego*, Folia Universitatis Agriculture Stetinensis 211, Agricultura 84, 2000, 263-268.
- [60] Wiśniewski W., Wegner K., Gonet S.S., *Wpływ mineralnego i organicznego nawożenia na jakość próchnicy*, Roczniki Gleboznawcze XXXVII(2/3), 1986, 287-294.
- [61] Gonet S.S., *Stan humusu w glebach w wieloletnich statycznych doświadczeniach nawozowych*, Zeszyty Naukowe AR Kraków 277(37), 1993, 39-49.
- [62] Gonet S.S., *Struktura substancji humusowych*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 411, 1993, 184-194.
- [63] Gonet S.S., Dębska B., *Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 411, 1993, 241-248.
- [64] Pikuła D., *Wskaźniki oceny materii organicznej i możliwości wykorzystania ich w praktyce rolniczej*, w: Teoretyczne podstawy racjonalnego nawożenia, Studia i Raporty IUNG-PIB 65(19), 63-76, IUNG, Puławy 2021.
- [65] *Stan zagrożeń dla jakości gleb w Polsce*, Studia i Raporty IUNG-PIB 58(12), IUNG, Puławy 2018.
- [66] *Zagrożenia dla jakości gleb w Polsce, część II*, Studia i Raporty IUNG-PIB 64(18), IUNG, Puławy 2020.
- [67] Kwiatkowska-Malina J., *Analiza struktury substancji humusowych gleb po wprowadzeniu węgla brunatnego na podstawie widm fluorescencyjnych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska 14(3), 2011, 197-208.
- [68] COM(2002)179, Commission of the European Communities – COM(2002)179 final – *Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Towards a Thematic Strategy for Soil Protection*, Brussels, 16.4.2002. Dyrektywa Glebowa:
- [69] Maciejewska A., *Badanie właściwości i żyzności gleby piaszczystej po zastosowaniu niekonwencjonalnego nawozu otrzymanego z węgla brunatnego*, Acta Academiae Agricultura ac Technicae Olstensis Agricultura 56, Suppl. D, 1994, 4-9.
- [70] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Niektóre właściwości chemiczne gleby oraz jej zdolności buforowe po zastosowaniu nawozu organiczno-mineralnego z węgla brunatnego*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 482, 2002, 351-357.
- [71] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Fractional composition of humic acids and some physico-chemical properties of soil as a result of addition of brown coal fertilizer*, Humic Substances in Ecosystems 5, 2003, 57-76.
- [72] Maciejewska A., Kwiatkowska A., *Kształtowanie się właściwości fizyko-chemicznych gleby użyźnionej Rekulterem*, Roczniki Gleboznawcze LX(3), 2004, 147-153.



- [73] Maciejewska A., *Ekologiczne aspekty nawozu organiczno-mineralnego wytworzonego z węgla brunatnego*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 411, 1993, 311–318.
- [74] Maciejewska A., *Ekologiczne aspekty wykorzystania węgla brunatnego do poprawy właściwości gleb piaszczystych użytkowanych rolniczo*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 422, 1995, 67-74.
- [75] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Wpływ nawozu otrzymanego z węgla brunatnego na właściwości fizykochemiczne gleby*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 455, 1998, 9-16.
- [76] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Wpływ nawozu organiczno-mineralnego na właściwości powietrzno-wodne gleby*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 455, 1998, 17-22.
- [77] Mazur T., Wojtas T., Mazur Z., *Rolnicza wartość nawozów organiczno-mineralnych produkowanych na bazie węgla brunatnego*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 455, 1998, 141-147.
- [78] Kalembasa S., Fengler S., *Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Siedlce 1992.
- [79] Kalembasa S., Tengler S., *Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska*, Wydawnictwo Akademii Pedagogicznej, Siedlce, 2004, 52, ss. 136.
- [80] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Properties of brown coal and its usability for improvement of soil structure*, Humic Substances in Ecosystems 6, 2005, 115-117.
- [81] Kwiatkowska J., *Ocena możliwości wykorzystania węgla brunatnego jako efektywnego źródła materii organicznej*, Inżynieria i Ochrona Środowiska 10(1), 2007, 71-85.
- [82] Kwiatkowska-Malina J., *Analiza substancji humusowych gleb po wprowadzeniu węgla brunatnego*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Geodezja 45, 2009, 3-151.
- [83] *Możliwość wykorzystania węgla brunatnego do stosowania w rolnictwie ekologicznym*, EkoTechProdukt Newsletter, Wydanie 16, marzec 2013.
- [84] Lekan S., *Wpływ dużych dawek torfu i miału węgla brunatnego na właściwości gleb piaszczystych i plonowanie roślin*, IUNG, Puławy 1989.
- [85] Skłodowski P., Maciejewska A., *Właściwości materii organicznej gleb po agromelioracji nawozem organiczno-mineralnym*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 409, 1993, 203-208.
- [86] Wiater J., *Wpływ nawożenia organiczno-mineralnego na bilans węgla organicznego*, Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis Agricultura 84, 2000, 515-520.
- [87] Pranagal J., *Wpływ systemu uprawy na zawartość węgla organicznego w glebie*, Annales UMCS Sec. E 59(1), 2004, 1-10.
- [88] Puła J., Łabza T., *Wpływ nawożenia organicznego na zawartość i skład frakcyjny związków próchnicznych gleby lekkiej*, Annales UMCS Sec. E 59(4), 2004, 1513-1519.
- [89] Dębska B., Długosz J., Piotrowska-Długosz A., Banach-Szott M., *The impact of a bio-fertilizer on the soil organic matter status and carbon sequestration – results from a field-scale study*, Journal of Soils and Sediments 16, 2016, 2335-2343.

- [90] Hoffmann K., Hoffmann J., *The utilization of peat, lignite and industrial wastes in the production of mineral-organic fertilizers*, American Journal of Agriculture and Biological Sciences 2(4), 2007, 254–259.
- [91] Hoffmann K., Huculak-Mączka M., *Evaluation of concentration of humic substances in selected raw materials and wastes*, Ecological Chemistry and Engineering A 18(11), 2011, 1407-1415.
- [92] Hoffmann K., Huculak-Mączka H., *The utilization possibility of waste lignite as a raw material in the process of obtaining humic acids preparations*, Polish Journal of Chemical Technology 14, 2012, 1–6.
- [93] Marta Huculak-Mączka, Józef Hoffmann, Krystyna Hoffmann, *Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers*, Journal of Soils and Sediments 18, 2018, 2868–2880.
- [94] Kongshaug G., Brentnall B.A., Chaney K., Gregersen J.-H., Stokka P., Persson B., *Phosphate Fertilizers*, w: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005.
- [95] Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A., *Zapewnienie Jakości Produkcji Granulowanych Nawozów Mineralnych*, XXII Konferencja Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji, Zakopane 24-26.02.2019, 308-319.
- [96] Gluba T., *Badania procesu granulacji talerzowej w układzie ciągłym*, Materiały XI Ogólnopolskiego Sympozjum GRANULACJA 2018, Nałęczów 9–11 maja 2018.
- [97] Grzmil B., *Wieloskładnikowe nawozy kompleksowe i mieszane. Studium porównawcze*, Przemysł Chemiczny 81/2, 2002, 92-97.
- [98] Kuźdżał E., Walawska B., Kwiecień J., *Granulacja krzemianów sodu metodą prasowania*, IX Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA 2012, Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatów do granulacji, Puławy 2012.
- [99] Jacob M., *Techniki wytwarzania cząsteczek w technologii fluidalnej*, Biomasa 03/2019.
- [100] International Fertilizer Association, IFASTAT (<https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>, dostęp: 14.06.2022).
- [101] International Fertilizer Association, *Medium-Term Fertilizer Outlook 2021-2025*, A/21/82, August 2021, Paryż.
- [102] *NPK Compound Fertilizers*, Raport IHS Markit™, 2018.
- [103] Główny Urząd Statystyczny, *Roczniki Statystyczne Rzeczypospolitej Polskiej 2010-2021*, Warszawa.
- [104] PN-88/C-87015: *Nawozy sztuczne – Metody badań zawartości fosforanów*. 1988.
- [105] PN-EN 1235:1999: *Nawozy stałe – Badanie uziarnienia metodą sitową*. 1999.
- [106] PN-C-87030-07:1987: *Nawozy sztuczne ogrodnicze – Oznaczanie pH*. 1987.
- [107] Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A., *Wybrane problemy jakości produkcji granulatów nawozowych – wytrzymałość granul*, [http://www.ptzp.org.pl/files/konferencje/kzz/artyk\\_pdf\\_2016/T2/t2\\_0246.pdf](http://www.ptzp.org.pl/files/konferencje/kzz/artyk_pdf_2016/T2/t2_0246.pdf)
- [108] PN-ISO-10390:1997. *Jakość gleby – Oznaczania pH*. 1997.
- [109] PN-ISO 11261:2002. *Jakość gleby – Oznaczanie azotu ogólnego*. 2002.
- [110] PN-R-04023:1996. *Analiza chemiczno-rolnicza gleby – Oznaczanie zawartości przyswajalnego fosforu w glebach mineralnych*. 1996.

- [111] PN-R-04020:1994/Az1:2004. *Analiza chemiczno-rolnicza gleby – Oznaczanie zawartości przyswajalnego potasu w glebach mineralnych*. 2004.
- [112] PN-R-04020:1994. *Analiza chemiczno-rolnicza gleby – Oznaczanie zawartości przyswajalnego magnezu*. 1994.
- [113] PN-ISO 14869-1:2007. *Jakość gleby – Roztworzenie w celu oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków – Część 1: Roztworzenie w kwasie fluorowodorowym i chlorowym(VII)*. 2007.
- [114] PN-EN ISO 5983-1:2006: *Pasze – Oznaczanie zawartości azotu i obliczanie zawartości białka ogólnego – Część 1: Metoda Kjeldahla*. 2006.
- [115] PN-EN ISO 6869:2002: *Pasze – Oznaczanie zawartości wapnia, miedzi, żelaza, magnezu, manganu, potasu, sodu i cynku – Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. 2002.
- [116] PN-EN 15510:2017-09: *Pasze: Metody pobierania próbek i analiz – Oznaczanie wapnia, sodu, fosforu, magnezu, potasu, żelaza, cynku, miedzi, manganu, kobaltu, molibdenu i ołowiu*. 2002.
- [117] PN-EN 17053:2018-03: *Pasze: Metody pobierania próbek i analiz – Oznaczanie pierwiastków śladowych, metali ciężkich i innych pierwiastków w paszy (metoda wielopierwiastkowa)*. 2018.
- [118] PN-EN ISO 6579-1:2017-04: *Mikrobiologia łańcucha żywnościowego – Horyzontalna metoda wykrywania, oznaczania liczby i serotypowania Salmonella – Część 1: Wykrywanie Salmonella spp.* 2017.
- [119] PN-ISO 4831:2007: *Mikrobiologia żywności i pasz – Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby bakterii z grupy coli – Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby*. 2007.
- [120] PN-ISO 16649-2:2004: *Mikrobiologia żywności i pasz – Horyzontalna metoda oznaczania liczby  $\beta$ -glukuronidazo-dodatnich Escherichia coli. Część 2: Metoda płytkowa w temperaturze 44°C z zastosowaniem 5-bromo-4-chloro-3-indolilo  $\beta$ -D-glukuronidu*. 2004.
- [121] Kelbaliyev G.I., Samedli V.M., Samedov M.M., Kasimova R.K., Experimental study and calculation of the effect of intensifying additives on the strength of superphosphate granules, Russian Journal of Applied Chemistry 86, 2013, 1478-1482.
- [122] Nie X., Besant R.W., Evitts R.W., An experimental study of moisture uptake and transport in a bed of urea particles, Granulation Matter 10, 2008, 301-308.
- [123] Clayton W.E., Physical properties of fertilizers, in: Modern Techniques in Fertilizer Distribution and Handling, International Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, AL, USA, 1995.
- [124] Kłapeć T., Cholewa A., Zagrożenia dla zdrowia związane ze stosowaniem nawozów organicznych i organiczno-mineralnych, Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu 18(2), 2012, 131-136.

## STRESZCZENIE

W części teoretycznej pracy dokonano przeglądu i analizy źródeł literaturowych dotyczących charakterystyki i klasyfikacji nawozów, charakterystyki materiałów organicznych wykorzystywanych w nawozach organiczno-mineralnych, technologii produkcji nawozów granulowanych, omówiono światowy i polski rynek nawozowy oraz sprecyzowano główne cele pracy.

Wytwarzanie materiałów nawozów przeprowadzono metodą granulacji bębnowej w warunkach laboratoryjnych i metodą granulacji talerzowej w skali półtechnicznej. W wyniku granulacji w skali laboratoryjnej otrzymano trzy formuły nawozowe NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12 oraz 60 formuły nawozowych modyfikowanych czterema różnymi materiałami organicznymi (węgiel brunatny Sieniawa, węgiel brunatny Bełchatów, torf i materiał kompostowy), przy pięciu poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%). Natomiast efektem granulacji w skali półtechnicznej były dwie formuły nawozowe NPK 5-10-20 i NPK 4-18-23, przy trzech poziomach zawartości węgla brunatnego Sieniawa (10%, 20%, 30%).

W otrzymanych materiałach analizowano skład granulometryczny, wytrzymałość statyczną i dynamiczną oraz zawartość makro i mikroskładników. Zweryfikowano właściwości wytworzonych materiałów nawozowych w doświadczeniach mikrobiologicznych oraz w doświadczeniach wazonowych, przy użyciu roślin testowych.

## **SUMMARY**

In the theoretical part of this thesis, a review and analysis of literature sources concerning the characteristics and classification of fertilizers, the characteristics of organic materials used in organic-mineral fertilizers, the production technology of granulated fertilizers were reviewed and the main goals of the work were discussed.

The production of fertilizer materials was carried out by the method of drum granulation in laboratory conditions and by the method of disc granulation on a semi-technical scale. As a result of granulation on a laboratory scale, three fertilizer formulas NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 and NPK 3-10-12 and 60 fertilizer formulations modified with four different organic materials (Sieniawa lignite, Bełchatów lignite, peat and compost material), with five levels of their content (5%, 10%, 15%, 20%, 30%) were prepared. The effect of granulation on a semi-technical scale were two fertilizer formulas: NPK 5-10-20 and NPK 4-18-23, with three levels of Sieniawa lignite content (10%, 20%, 30%).

In the obtained materials, the granulometric composition, static and dynamic strength as well as the content of macro and micronutrients were analyzed. The properties of the produced fertilizing materials were verified in microbiological experiments and in pot experiments with the use of test plants.

## WYKAZ DOTYCHCZASOWYCH PRAC NAUKOWYCH

1. Krzysztof Lubkowski, Andrzej Ściążko, *Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku*, Przemysł Chemiczny 99/2, 2020, 270-277. DOI: 10.15199/62.2020.2.17
2. Maciej Jabłoński, Krzysztof Lubkowski, Sandra Tylutka, Andrzej Ściążko, *Heat effects in the reaction of sulfuric acid with ilmenites influenced by initial temperature and acid concentration*, Polish Journal of Chemical Technology, 23/3, 2021, 37-42, DOI: 10.2478/pjct-2021-0028
3. Maciej Jabłoński, Krzysztof Lubkowski, Sandra Tylutka, Andrzej Ściążko, *The influence of sulfur addition on the hazard-type reaction of ilmenite ores with sulfuric acid*, Polish Journal of Chemical Technology, 23/3, 2021, 17-23, DOI: 10.2478/pjct-2021-0025
4. Andrzej Ściążko, Krzysztof Lubkowski, Dariusz Dojss, *Technologia wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych licencji Fisons w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.*, VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Streszczenia, str.73-74, Szczecin 2021, ISBN 978-83-7663-320-6.
5. Krzysztof Lubkowski, Andrzej Ściążko, Elwira Wróblewska, *Ocena możliwości zastosowania materiałów organicznych w produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych*, Materiały Konferencyjne 64 Zjazdu Naukowego PTChem, Lublin, 11-16 września 2022. (zgłoszenie)

## PODZIĘKOWANIA

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu dr hab. inż. Krzysztofowi Lubkowskiemu za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, cierpliwość, motywację i wyrozumiałość oraz za zainteresowanie się problematyką mojej pracy doktorskiej.

Dziękuję również Panu dr hab. Piotrowi Ruskowi z Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach za umożliwienie przeprowadzenia eksperymentów oraz pomoc w ich organizacji.

Chciałbym także podziękować moim przełożonym z Jednostki Biznesowej Nawozy GA ZCh Police SA, za umożliwienie prowadzenia doktoratu, a w szczególności Dyrektorowi Arturowi Błażejowi za okazane wsparcie, cierpliwość i udzielane rady wynikające z doświadczeń zawodowych związanych z produkcją nawozów.

Dziękuję koleżankom i kolegom z pracy, którzy okazali mi życzliwą pomoc, przede wszystkim Beacie Furmańczyk, Agacie Tarnowskiej i Jarkowi Wronkowskiemu. Szczególne słowa podziękowania kieruję tutaj do wszystkich osób, które pomogły mi w wykonaniu licznych badań oraz za skrupulatny nadzór nad ogromną ilością próbek, przede wszystkim: Pani Dorocie Blicharskiej, Annie Kalecie, Jadwidze Kanieckiej i Sabinie Olejnik.

Najserdeczniej dziękuję również mojej partnerce Ewelinie i naszej córce Amelii za cierpliwość i wsparcie.

## **CURRICULUM VITAE**

Andrzej Ściążko urodził się 27 sierpnia 1975 roku w Szczecinie. Po ukończeniu I Liceum Ogólnokształcącego im. Marii Skłodowskiej–Curie w klasie o profilu biologiczno-chemicznym w roku 1994 rozpoczął studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej na kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa, które zakończył uzyskaniem dyplomu magistra w roku 2001. W tym samym roku zatrudnił się jako aparaturowy procesów chemicznych w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA. W roku 2004 został Mistrzem Produkcji Nawozów, a w roku 2007 Specjalistą ds. Produkcji Nawozów. Od roku 2009 pracuje jako Technolog Jednostki Biznesowej Nawozy. W roku 2013 rozpoczął studia podyplomowe na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, które ukończył w roku 2014. W roku 2017 rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.